

**THEORIE DER ELEKTRONENSTRUKTUR
DÜNNER METALLSCHICHTEN:
ELEKTRONENDICHTE, POTENTIALE,
AUSTRITTSARBEIT**

Franz K. Schulte

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554607_0073

THEORIE DER ELEKTRONENSTRUKTUR
DÜNNER METALLSCHICHTEN:
ELEKTRONENDICHTE, POTENTIALE, AUSTRITTSARBEIT

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von

Franz K. Schulte

München, im Januar 1973



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Bross
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Sizmann

Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1973

ZUSAMMENFASSUNG

Die Versuche, die elektronische Struktur dünner homogener Metallschichten ohne Berücksichtigung von Selbstkonsistenzbedingungen mit einem einfachen Kastenpotential zu berechnen, wurden vor kurzem kritisiert. Um eine bessere Basis für Untersuchungen der Elektronenstruktur dünner Metallschichten zu bekommen, werden in dieser Arbeit Potentiale sowie Elektronendichten und Austrittsarbeiten in selbstkonsistenter Weise berechnet, und zwar unter expliziter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten.

Die Elektronen werden im Rahmen der von Hohenberg, Kohn und Sham entwickelten Theorie des inhomogenen Elektronengases untersucht. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen wird durch eine positive Ladungsdichte berücksichtigt, die im Innern der Schicht konstant ist und an den Oberflächen abrupt auf Null abfällt.

In der Theorie des inhomogenen Elektronengases tritt eine Schrödingergleichung mit einem effektiven Potential auf, deren Lösung aber nicht unmittelbar als Einelektronenzustände interpretierbar sind. Es wird jedoch - von sehr allgemeinen Voraussetzungen ausgehend - bewiesen, daß der Zusammenhang zwischen der in diesem Formalismus vorkommenden Fermienergie und der Austrittsarbeit der gleiche ist wie im Sommerfeld-Modell.

Elektronendichten, Potentiale und Austrittsarbeiten werden für fünf für Metalle typische Elektronenkonzentrationen in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnet.

Die Elektronendichten zeigen für sehr dünne Schichten Andeutungen von, für dickere Schichten jedoch deutlich ausgeprägte Friedel-Oszillationen. In der Nähe der Oberflächen kann man die Abweichungen der Elektronenladungsdichten von dem positiven Ladungshintergrund beschreiben als Dipolschicht mit einem Überschuß von Elektronen außerhalb der Oberfläche und einem Mangel innerhalb der Schicht.

Betrachtet man die Elektronendichte in festem Abstand von einer Oberfläche oder auch von der Schichtmitte als Funktion der Schichtdicke, so wächst diese Funktion bei sehr dünnen Schichten stark an und oszilliert dann um einen konstanten Wert. Die Amplitude der Oszillationen nimmt mit wachsender Schichtdicke ab. Die Periodenlänge beträgt in guter Näherung eine halbe Fermiwellenlänge; nach jeder Periode ist die Ableitung unstetig.

Das effektive Elektronenpotential setzt sich aus dem elektrostatischen Potential und einem Austausch- und Korrelationsanteil zur Beschreibung von Vielteilcheneffekten zusammen. Diese Vielteilcheneffekte müssen berücksichtigt werden; sie machen den größten Anteil des effektiven Potentials aus.

Das elektrostatische Potential beschreibt im wesentlichen die Wirkung der Dipolschichten an den Oberflächen. Die als Auswirkung der Friedel-Oszillationen auftretenden Oszillationen werden weitgehend durch Oszillationen des Vielteilchenpotentials kompensiert. Als Funktion der Schichtdicke zeigen das effektive Potential und beide Potentialanteile Oszillationen, die in gleicher Weise wie die entsprechenden Oszillationen der Elektronendichten charakterisiert werden können.

Auch die Austrittsarbeit zeigt als Funktion der Schichtdicke Oszillationen, und zwar um einen ungefähr konstanten Wert, der gut mit der bereits für Metalloberflächen berechneten Austrittsarbeit übereinstimmt. Die Amplitude dieser Oszillationen variiert zwischen etwa 1 eV für wenige Å und 0,1 eV für 20 Å Schichtdicke. Es ist zu erwarten, daß sie für 50 Å dicke Schichten etwa 0,01 eV beträgt. Die Periodenlänge liegt zwischen 2 Å für große und 5 Å für geringe Elektronenkonzentrationen.

Die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse sollten mit Einschränkungen auch dann noch gelten, wenn die atomare - kristalline oder amorphe - Struktur der Schicht und die Wechselwirkung mit einem isolierenden Schichtträger berücksichtigt wird. Es gibt Anhaltspunkte dafür, daß ein Zusammenhang besteht zwischen den hier berechneten Oszillationen der Austrittsarbeit und Oszillationen des Feldemissionsstroms, die in Abhängigkeit von der Schichtdicke gemessen wurden.

	Seite
EINLEITUNG	1
I. THEORIE UND MODELL	5
§ 1 Theorie des inhomogenen Elektronengases	5
§ 2 Theorie der Austrittsarbeit von Metallelektronen	9
§ 3 Vereinfachungen aufgrund des Jellium-Modells für dünne Schichten	17
§ 4 Verfahren zur Berechnung eines selbstkonsistenten effektiven Potentials	28
II. ERGEBNISSE	30
§ 5 Lösungsverfahren und numerische Auswertung	30
§ 6 Eigenwerte und Eigenfunktionen	35
§ 7 Elektronendichten	42
§ 8 Potentiale	50
§ 9 Austrittsarbeiten	54
§ 10 Verallgemeinerung der Ergebnisse	60
LITERATURVERZEICHNIS	64

EINLEITUNG

Das Energiespektrum von Elektronen in homogenen dünnen Schichten ändert sich in drastischer Weise, wenn die Schichtdicke D vergleichbar wird mit der de Broglie-Wellenlänge der energiereichsten Elektronen λ_F .

Betrachten wir nämlich ein Elektron, das sich senkrecht zu den Schichtoberflächen bewegt, so ist die Quantisierungsvorschrift in einer sehr groben Näherung $n \frac{\lambda_n}{2} = D$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Wenn $\lambda_F \approx D$ ist, sind die besetzten Elektronenzustände mit $\lambda_n \geq \lambda_F$ nur durch einige wenige Werte von n charakterisiert. Die zu λ_n gehörende Komponente des Ausbreitungsvektors senkrecht zu den Schichtoberflächen $k_\perp = k_x = 2\pi\lambda_n^{-1}$ ist keine gute Quantenzahl mehr; an ihre Stelle tritt die Quantenzahl n . Die Elektronenbewegung parallel zu den Schichtoberflächen dagegen wird durch die beiden Komponenten k_y und k_z charakterisiert.

Insgesamt können die Elektronenenergien also in der Form $E = E(n, k_y, k_z)$ klassifiziert werden. Für jedes n ändert sich E quasikontinuierlich in Abhängigkeit von k_y und k_z . Die so entstehenden Unterbänder überlappen sich im allgemeinen. Diese Modifikation des Elektronenspektrums führt zu einer Vielzahl von für dünne Schichten charakteristischen Effekten.⁺[1,2,3,4]

Für Halbleiter und Halbmetalle mit einer im Vergleich zu Metallen kleinen Fermienergie E_F und deshalb großen de Broglie-Wellenlänge $\lambda_F = 2\pi\hbar(2m^* E_F)^{-1/2}$ (m^* effektive Elektronenmasse) treten diese Effekte für

⁺In der Literatur werden diese Effekte auch als "quantum size effects" bezeichnet.

Schichtdicken $< 1000 \text{ \AA}$ auf. Mit Hilfe eines einfachen Kastenpotentials für die dünne Schicht wurden sie von vielen Autoren berechnet und zum Teil auch experimentell nachgewiesen. [1, 2]

Untersuchungen für Metalle sind schwieriger aus zwei Gründen; erstens sind die erforderlichen sehr dünnen ($< 100 \text{ \AA}$) und homogenen Metallschichten nur schwer herzustellen (vgl. z.B. [5], Kap. IV), und zweitens zeigte sich, daß das Energiespektrum in selbstkonsistenter Weise berechnet werden muß.⁺ [3, 6] Solche Rechnungen sind bisher nicht bekannt.⁺⁺

Nicht selbstkonsistent wurde von mehreren Autoren [9, 10, 11] die Abhängigkeit der Fermienergie von der Schichtdicke D berechnet. Es ergab sich jeweils eine Abweichung $\propto D^{-1}$ von der Fermienergie des unendlich ausgedehnten Kristalls. Nach Stratton [12] tritt diese Abweichung nicht auf, wenn man eine für Selbstkonsistenz notwendige Bedingung beachtet. Wie sich die Fermienergie tatsächlich mit der Schicht-

⁺Die Notwendigkeit, selbstkonsistent zu rechnen, ergibt sich auch aus vielen Arbeiten über Oberflächeneigenschaften von Metallen. Als erster wies Tamm [7] für Oberflächenzustände auf diese Notwendigkeit hin. Die Berechnung der Austrittsarbeit, die erstmals von Bardeen [8] erfolgreich durchgeführt wurde, ist ebenfalls nur in selbstkonsistenter Weise möglich.

⁺⁺In der von Blatt und Thompson [9] kurz beschriebenen selbstkonsistenten Rechnung wird nur das Hartree-Potential, und damit nur ein relativ geringer Anteil des Gesamtpotentials, berücksichtigt. Zudem ist die Randbedingung, daß die Wellenfunktion an den Schichtoberflächen verschwinden soll, unphysikalisch.

dicke ändert, kann nur durch eine vollständig selbst-konsistente Rechnung ermittelt werden.

Wegen des mit der Selbstkonsistenzforderung verbundenen großen numerischen Aufwandes muß man das Problem zunächst stark vereinfachen. Für einen in dieser Arbeit angestrebten ersten Überblick gehen wir vom sogenannten Jellium-Modell aus, in dem die Wirkung der Atomrümpfe durch eine positive Ladungsdichte beschrieben wird; die längs einer Geraden senkrecht zu den Schichtoberflächen innerhalb der Schicht konstant und außerhalb Null ist. Vgl. Abb. 2.

Die freien Elektronen werden im Rahmen der von Hohenberg, Kohn und Sham [13, 14, 15] entwickelten Theorie des inhomogenen Elektronengases untersucht. In analoger Weise behandelten Lang und Kohn [16, 17, 18] Metalloberflächen. Die von ihnen gefundenen Ergebnisse lassen erwarten, daß das Jellium-Modell und die Theorie des inhomogenen Elektronengases auch für die Behandlung dünner Schichten eine geeignete Ausgangsbasis bilden. In dem in dieser Arbeit durchgeführten ersten Schritt werden die Elektronendichten, Potentiale und Austrittsarbeiten berechnet.

Die Theorie des inhomogenen Elektronengases wird in § 1 beschrieben. In dieser Theorie tritt eine Schrödingergleichung mit einem lokalen effektiven Potential auf, deren Lösungen aber nicht unmittelbar als Einteilchenzustände des wechselwirkenden Elektronensystems interpretierbar sind.⁺ Es kann jedoch in

⁺Mit einem von Hedin und Lundquist [19] angegebenen lokalen Potential läßt sich das Einteilchenspektrum jedoch mit verhältnismäßig geringem Aufwand berechnen.

§ 2 gezeigt werden, daß der Zusammenhang zwischen der in diesem Formalismus vorkommenden Fermienergie und der Austrittsarbeit der gleiche ist wie im Sommerfeld-Modell. Die mit dem Jellium-Modell verbundenen Vereinfachungen und das Verfahren zur Berechnung eines selbstkonsistenten effektiven Potentials werden in den §§ 3 bzw. 4 behandelt. Nach Angaben zum Lösungsverfahren und zur numerischen Auswertung in § 5 werden die Eigenwerte und -funktionen der Schrödingergleichung in § 6, die Elektronendichten in § 7, die Potentiale in § 8 und die Austrittsarbeiten in § 9 besprochen. Die Frage, inwieweit diese Ergebnisse zu verallgemeinern sind, wird in § 10 diskutiert.

I. THEORIE UND MODELL

§ 1 THEORIE DES INHOMOGENEN ELEKTRONENGASES

Zur Berechnung der Elektronenstruktur dünner Schichten gehen wir aus von der von Hohenberg, Kohn und Sham [13, 14, 15] entwickelten Theorie des inhomogenen Elektronengases. Die genannten Autoren betrachten N miteinander wechselwirkende Elektronen in einem äußeren Potential $v(\vec{r})$. In zweiter Quantisierung (vgl. z.B. [20]) hat der Hamiltonoperator dieses Systems die Form

$$(1.1) \quad H = T + V + \mathcal{U} ,$$

wobei⁺

$$T = - \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(\vec{r}) \Delta \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} ,$$

$$(1.2) \quad V = \int v(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} ,$$

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^\dagger(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} d^3\vec{r}' .$$

Hohenberg und Kohn [13] zeigten, daß bei nicht entartetem Grundzustand das äußere Potential $v(\vec{r})$ und

⁺Wir wählen atomare Einheiten mit $e = m = \hbar = 1$, so daß die Längeneinheit ein Bohrscher Wasserstoffradius $= 1 \text{ a.u.} = 0.5292 \text{ \AA}$ und die Energieeinheit ein Hartree $= 27.21 \text{ eV}$ ist.

damit auch der Grundzustand $|\psi\rangle$ und die Gesamtenergie E ein Funktional der Elektronendichte $n(\vec{r})$ ist. Für ein gegebenes $v(\vec{r})$ definierten sie ein Energiefunktional

$$(1.3) \quad E_v[n] = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r} + F[n],$$

wobei

$$(1.4) \quad F[n] = \langle \psi | T + U | \psi \rangle$$

und $|\psi\rangle$ der zu $n(\vec{r})$ gehörende Grundzustand ist. Für die zum Potential $v(\vec{r})$ gehörende Elektronendichte $n(\vec{r})$ ist der Wert dieses Funktionals die Grundzustandsenergie. Die Elektronendichte $n(\vec{r})$ erhält man, wenn man $E_v[n]$ mit der Nebenbedingung $\int n(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$ minimiert.

Das Funktional $E_v[n]$ läßt sich auch schreiben als

$$(1.5) \quad E_v[n] = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + T_s[n] + E_{xc}[n].$$

Dabei ist $T_s[n]$ die kinetische Energie eines nicht wechselwirkenden Elektronengases mit der Dichte $n(\vec{r})$.⁺

⁺ $T_s[n]$ ist nicht der Erwartungswert von T im Grundzustand, sondern die kinetische Energie eines nicht wechselwirkenden Elektronengases mit der Dichte $n(\vec{r})$. Die Existenz eines solchen nicht wechselwirkenden Systems wurde hier vorausgesetzt. Die Theorie von Hohenberg und Kohn liefert daher streng genommen nicht die Existenz eines lokalen Potentials zur Beschreibung des wechselwirkenden N-Elektronensystems, sondern nur eine Vorschrift, wie man es - seine Existenz vorausgesetzt - im Prinzip berechnen kann. Herrn Dipl. Phys. H. Roth-Seefrid danke ich für Diskussionen, die zur Klärung dieses Punktes beitrugen.

$E_{xc}[n]$ ist dann definitionsgemäß die Austausch- und Korrelationsenergie des wechselwirkenden Elektronengases mit der Dichte $n(\vec{r})$.

Da $E_V[n]$ für die exakte Elektronendichte $n(\vec{r})$ minimal ist, erhält man durch Variation von $E_V[n]$ unter Berücksichtigung der Nebenbedingung

$$(1.6) \quad \int \delta n(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0,$$

daß

$$(1.7) \quad \int \delta n(\vec{r}) \left(\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}) \right) d^3\vec{r} = 0$$

ist; dabei ist

$$(1.8) \quad v_{eff}(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$$

mit dem elektrostatischen Potential

$$(1.9) \quad \varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$$

und einem Austausch- und Korrelationsanteil

$$(1.10) \quad v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$$

Die Bedingung (1.7) erhält man auch für ein nicht wechselwirkendes Elektronengas im äußeren Potential $v_{eff}(\vec{r})$. Die dazu gehörende Lösung und damit auch die Lösung des wechselwirkenden Systems ist bekannt, nämlich

$$(1.11) \quad n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2,$$

mit

$$(1.12) \quad \left\{ -\frac{1}{2}\Delta + U_{\text{eff}}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}),$$

wobei in (1.11) über alle gemäß dem Pauli-Prinzip bis zur Fermienergie E_F besetzten Zustände zu summieren ist.

Die exakte Elektronendichte $n(\vec{r})$ des wechselwirkenden Systems bekommt man also durch selbstkonsistente Lösung der Gleichungen (1.8) bis (1.12). Zu beachten ist, daß die Austausch- und Korrelationsenergie E_{xc} als Funktional der Elektronendichte nur näherungsweise bekannt ist. Die in dieser Arbeit verwendete Näherung für E_{xc} wird in § 3 behandelt.

Es sei darauf hingewiesen, daß entsprechend der Herleitung der Gleichungen (1.8) bis (1.12) die Eigenwerte E_i und Eigenfunktionen ψ_i von Gleichung (1.12) nicht als Kenngrößen für Einteilchenzustände im wechselwirkenden Elektronengas interpretiert werden können.⁺ Das ist zu berücksichtigen, auch wenn im folgenden, wie in der Literatur (vgl. z.B. [14]) üblich, $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ als effektives Potential bezeichnet wird.

⁺Sham und Kohn [15] sowie Hedin und Lundquist [19] geben jedoch eine Einteilchengleichung an, die für $E_i = E_F$ in Gleichung (1.12) übergeht, sich sonst aber davon unterscheidet. Danach liefert Gleichung (1.12) auch Einteilchenzustände, allerdings nur für $E_i = E_F$.

§ 2 THEORIE DER AUSTRITTSARBEIT VON METALLELEKTRONEN

Die Austrittsarbeit für Alkalimetalle wurde 1935 von Bardeen und Wigner [21, 22] berechnet. Gemessen an diesen frühen Arbeiten (vgl. auch [23], S. 395 ff. und [24], S. 329 ff.) wurden erst in jüngster Zeit weitere Fortschritte erzielt, u. a. von Smith [25], Lang und Kohn [16, 17, 18] sowie von Appelbaum und Hamann [26].

Geht man von der Einteilchennäherung für Metallelektronen aus, so ist die Austrittsarbeit ϕ bei der Temperatur $T = 0$ bis auf das Vorzeichen gleich der Fermienergie E_F für Elektronen in einem Potential $V(\vec{r})$, das in großem Abstand von den Metalloberflächen verschwindet (vgl. [27], S. 92 f. und Abb. 1).

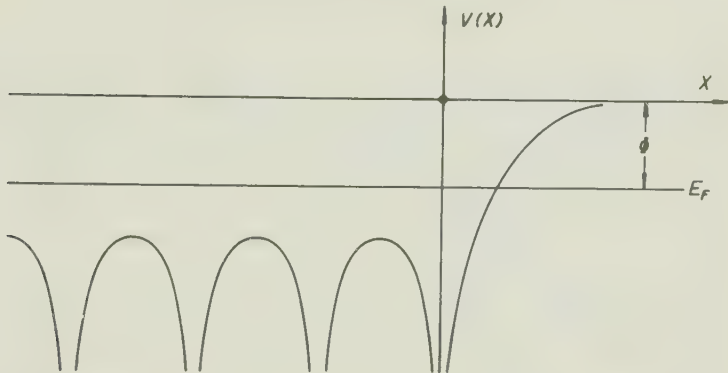


Abb. 1 Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Austrittsarbeit und der Fermienergie

Die im Rahmen der Hohenberg-Kohn-Sham-Theorie berechnete Fermienergie E_F ist nach [15, 19] der sich aus einer Einteilchentheorie ergebenden Fermienergie gleich. Man wird daher schließen, daß

$$(2.1) \quad \Phi = -E_F$$

ist. Da diese Beziehung aber auf einer in [15] beschriebenen speziellen Einteilchennäherung beruht, liegt es nahe, diese Relation auch ohne Einteilchennäherung direkt im Rahmen der im vorigen Abschnitt behandelten allgemeinen Theorie des inhomogenen Elektronengases zu beweisen.

Dazu betrachten wir eine Metallschicht der Dicke D , die von zwei parallelen Kristallflächen, deren Austrittsarbeit berechnet werden soll, begrenzt wird. Damit der folgende Beweis sowohl für sehr dünne Schichten als auch für makroskopische Körper gilt, soll über die Schichtdicke keine Voraussetzung gemacht werden. Die begrenzenden parallelen Kristallflächen aber, die wir der Einfachheit halber als quadratisch mit der Seitenlänge L annehmen, sollen praktisch die gesamte Oberfläche der Schicht ausmachen, d. h. es soll $L \gg D$ sein. Für festes D und L werden wir dann die Beziehung (2.1) beweisen. Da die Austrittsarbeit makroskopischer Kristalle nicht von der Form des Kristalls, sondern nur von der Austrittsfläche abhängt, bedeutet die Voraussetzung $L \gg D$ keine Einschränkung der Allgemeinheit des Beweises.

Die N Elektronen enthaltende Schicht sei ladungsneutral. Das durch die Atomrümpfe verursachte Potential v_N spielt innerhalb der beschriebenen Theorie des inhomogenen Elektronengases die Rolle eines äußeren

Potentials. Die Elektronendichte im Grundzustand der neutralen Schicht sei n_N , die der Schicht mit nur $N-1$ Elektronen n_{N-1} . Die Austrittsarbeit ist dann, wie in [21, 18] ausführlich begründet wurde,

$$(2.2) \quad \Phi = E_{\varphi_N}[n_{N-1}] + \varphi(\infty) - E_{\varphi_N}[n_N] ,$$

wobei $\varphi(\infty)$ die potentielle Energie eines Elektrons weit außerhalb der Schicht ist. Wir wählen den Energienullpunkt so, daß $\varphi(\infty) = 0$, und beweisen, daß bei dieser Wahl $\Phi = -E_F$ ist.

Zunächst soll gezeigt werden, daß

$$(2.3a) \quad n_{N-1}(\vec{r}) = \tilde{n}_{N-1}(\vec{r}) + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

ist, mit

$$(2.3b) \quad \tilde{n}_{N-1}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N-1} |\psi_i^{(N)}(\vec{r})|^2 ,$$

wobei $\psi_i^{(N)}$ Lösungen der Gleichung (1.12) für N Elektronen sind und $O(\frac{1}{N})$ das Landausche O -Symbol (vgl. z.B. [28], S. 110 f.) bezeichnet. Diese Beziehung folgt unmittelbar aus den beiden Gleichungen

$$(2.4) \quad n_N(\vec{r}) = \tilde{n}_{N-1}(\vec{r}) + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

und

$$(2.5) \quad n_N(\vec{r}) = n_{N-1}(\vec{r}) + O\left(\frac{1}{N}\right).$$

Gleichung (2.4) ist sofort verständlich, da

$$n_N(\vec{r}) - \tilde{n}_{N-1}(\vec{r}) = |\psi_N^{(N)}(\vec{r})|^2 \quad \text{ist. Die Aussage}$$

$$|\psi_N^{(N)}(\vec{r})|^2 = O\left(\frac{1}{N}\right) \quad \text{gilt auch dann, wenn } \psi_N^{(N)}$$

ein Oberflächenzustand ist, da bei konstanter Schichtdicke die Oberfläche proportional zu N zunimmt und $|\psi_N^{(u)}(\vec{r})|^2$ gegenüber Translationen um Gittervektoren parallel zu den Oberflächen invariant ist, so daß $|\psi_N^{(u)}(\vec{r})|^2$ grob gesprochen gleichmäßig auf die Oberflächen verschmiert ist. Ebenso folgt (2.5), weil $n_N(\vec{r}) - n_{N-1}(\vec{r})$ nur an den mit N proportional wachsenden Oberflächen wesentlich von Null verschieden (vgl. z.B. Fig. 3 in [18]) und dort gleichmäßig verschmiert ist.

Im nächsten Schritt wird bewiesen, daß

$$(2.6) \quad E_{v_N}[n_{N-1}] = E_{v_N}[\tilde{n}_{N-1}] + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

ist. Zum Beweis stellen wir $E_{v_N}[\tilde{n}_{N-1}]$ als Taylorreihe von $E_{v_N}[n]$ um n_{N-1} dar:

$$(2.7a) \quad E_{v_N}[\tilde{n}_{N-1}] = E_{v_N}[n_{N-1}] + \int \frac{\delta E_{v_N}}{\delta n_{N-1}(\vec{r})} \delta n_N(\vec{r}) d^3\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta^2 E_{v_N}}{\delta n_{N-1}(\vec{r}) \delta n_{N-1}(\vec{r}')} \delta n_N(\vec{r}) \delta n_N(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \dots$$

mit

$$(2.7b) \quad \delta n_N(\vec{r}) = |\psi_N^{(u)}(\vec{r})|^2.$$

Der zweite Summand auf der rechten Seite verschwindet, da E_{v_N} im $N-1$ - Teilchensystem minimal ist für die Grundzustandsteilchendichte n_{N-1} . Zur Abschätzung des dritten Summanden ist die dort auftretende

Funktionalableitung zu untersuchen. Sie kann nach Definition in folgender Form dargestellt werden:

$$(2.8) \quad \frac{\delta^2 E_{v_N}}{\delta n_{N-1}(\vec{r}) \delta n_{N-1}(\vec{r}')} \\ = \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ \eta \rightarrow 0}} \frac{E_{v_N}[n_{N-1} + \varepsilon \delta_{\vec{r}} + \eta \delta_{\vec{r}'}] - E_{v_N}[n_{N-1} + \varepsilon \delta_{\vec{r}}] - E_{v_N}[n_{N-1} + \eta \delta_{\vec{r}'}] + E_{v_N}[n_{N-1}]}{\varepsilon \eta}$$

wobei $\delta_{\vec{r}}$ das an der Stelle $\vec{r}$ lokalisierte δ -Funktional ist.

Nach (1.3) gilt für den Zähler der rechten Seite:

$$(2.9) \quad E_{v_N}[n_{N-1} + \varepsilon \delta_{\vec{r}} + \eta \delta_{\vec{r}'}] - E_{v_N}[n_{N-1} + \varepsilon \delta_{\vec{r}}] - E_{v_N}[n_{N-1} + \eta \delta_{\vec{r}'}] + E_{v_N}[n_{N-1}] \\ = F[n_{N-1} + \varepsilon \delta_{\vec{r}} + \eta \delta_{\vec{r}'}] - F[n_{N-1} + \varepsilon \delta_{\vec{r}}] - F[n_{N-1} + \eta \delta_{\vec{r}'}] + F[n_{N-1}].$$

Berücksichtigt man jetzt, daß eine lokale Änderung in n_{N-1} sich in einer lokalen Änderung von v_N und damit auch im Grundzustand $|\psi\rangle$ bemerkbar macht, so folgt nach (1.4) erstens, daß

$$F[n_{N-1} + \varepsilon \delta_{\vec{r}}] - F[n_{N-1}] = O(N^0)$$

und

$$F[n_{N-1} + \varepsilon \delta_{\vec{r}} + \eta \delta_{\vec{r}'}] - F[n_{N-1} + \eta \delta_{\vec{r}'}] = O(N^0)$$

ist, und zweitens, daß für große Abstände $|\vec{r} - \vec{r}'|$ ($|\vec{r} - \vec{r}'| > R$, R unabhängig von N)

$$F[n_{N-1} + \varepsilon \delta_{\vec{r}} + \eta \delta_{\vec{r}'}] - F[n_{N-1} + \eta \delta_{\vec{r}'}]$$

$$= F[n_{N-1} + \varepsilon \delta_{\vec{r}}] - F[n_{N-1}]$$

ist. Zusammenfassend ergibt sich:

$$(2.10) \quad \frac{\delta^2 E_{\sigma_N}}{\delta n_{N-1}(\vec{r}) \delta n_{N-1}(\vec{r}')} = \begin{cases} O(N^0) & \text{für } |\vec{r} - \vec{r}'| < R \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Berücksichtigt man (2.3) und daß die Integrationen im dritten Glied der Taylorreihe (2.7) über das mit N proportional wachsende Kristallvolumen zu erstrecken sind, so erhält man

$$(2.11) \quad \iint \frac{\delta^2 E_{\sigma_N}}{\delta n_{N-1}(\vec{r}) \delta n_{N-1}(\vec{r}')} \delta n_N(\vec{r}) \delta n_N(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = O\left(\frac{1}{N}\right).$$

Analoge Überlegungen führen dazu, daß das vierte Glied der Taylorreihe die Ordnung $\frac{1}{N^2}$ hat, usw., so daß insgesamt

$$E_{\sigma_N}[\tilde{n}_{N-1}] = E_{\sigma_N}[n_{N-1}] + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

ist, woraus sofort (2.6) folgt.

Aus (2.2) und (2.6) folgt

$$(2.12) \quad \Phi = E_{\sigma_N}[\tilde{n}_{N-1}] - E_{\sigma_N}[n_N] + O\left(\frac{1}{N}\right).$$

Zum Beweis von (2.1) bleibt also zu zeigen, daß

$$(2.13) \quad E_F = E_{U_N}[n_N] - E_{U_N}[\tilde{n}_{N-1}] + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

ist. Mit (1.5) bekommen wir

$$(2.14) \quad \begin{aligned} E_{U_N}[n_N] - E_{U_N}[\tilde{n}_{N-1}] &= \int U_N(\vec{r}) \delta n_N(\vec{r}) d^3\vec{r} \\ &+ \iint \frac{n_N(\vec{r}) \delta n_N(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + T_S[n_N] - T_S[\tilde{n}_{N-1}] \\ &+ E_{xc}[n_N] - E_{xc}[\tilde{n}_{N-1}] + O\left(\frac{1}{N}\right). \end{aligned}$$

Aus der Definition von $T_S[n]$ folgt

$$(2.15) \quad T_S[n_N] - T_S[\tilde{n}_{N-1}] = -\frac{1}{2} \int \psi_N^{(N)*}(\vec{r}) \Delta \psi_N^{(N)}(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

Stellt man $E_{xc}[\tilde{n}_{N-1}]$ als Taylorreihe um n_N dar, so liefert eine Abschätzung der zweiten und der höheren Funktionalableitungen analog zu den entsprechenden Überlegungen für (2.7):

$$(2.16) \quad E_{xc}[n_N] - E_{xc}[\tilde{n}_{N-1}] = \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_N(\vec{r})} \delta n_N(\vec{r}) d^3\vec{r} + O\left(\frac{1}{N}\right).$$

Aus (2.14), (2.15) und (2.16) folgt

$$(2.17) \quad \begin{aligned} E_{U_N}[n_N] - E_{U_N}[\tilde{n}_{N-1}] &= -\frac{1}{2} \int \psi_N^{(N)*}(\vec{r}) \Delta \psi_N^{(N)}(\vec{r}) d^3\vec{r} \\ &+ \int (U_N(\vec{r}) + \int \frac{n_N(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_N(\vec{r})}) \delta n_N(\vec{r}) d^3\vec{r} + O\left(\frac{1}{N}\right). \end{aligned}$$

Multipliziert man Gleichung (1.12) für $\psi_N^{(u)}(\vec{r})$ mit $\psi_N^{(u)*}(\vec{r})$ und integriert über das Kristallvolumen, so folgt unter Berücksichtigung von (1.8), (1.9), (1.10) und (2.17), daß Gleichung (2.13) und damit für $N \rightarrow \infty$ auch (2.1) gilt.

§ 3 VEREINFACHUNGEN AUFGRUND DES JELLIUM-MODELLS FÜR DÜNNE SCHICHTEN

Wenn man über das äußere Potential $v(\vec{r})$ die kristallographische Struktur dünner Schichten explizit berücksichtigen will, ist eine simultane Lösung der Gleichungen (1.8) bis (1.12) äußerst schwierig. Dazu trägt bei, daß die Anordnung der Atome in einer dünnen Schicht stark von der im Inneren eines makroskopischen Kristalls abweichen kann (vgl. z.B. [5], S. 189 ff.). Man wird sich daher zunächst auf ein einfaches Modell beschränken. Für einen ersten Einblick eignet sich das Jellium-Modell.

Längs der senkrecht zu den Schichtoberflächen orientierten x-Achse nehmen wir also zur Beschreibung der Atomrümpfe folgende Teilchendichte an:

$$(3.1) \quad n_+(x) = \begin{cases} n_0 & \text{für } |x| \leq \frac{D}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

Die dünne Schicht wird damit (vgl. auch Abb. 2) durch nur zwei Parameter, nämlich die Schichtdicke D und die Teilchendichte des positiven Untergrundes n_0 bzw. den zugehörigen Wigner-Seitz-Radius r_s charakterisiert, wobei

$$(3.2) \quad \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n_0}$$

ist.

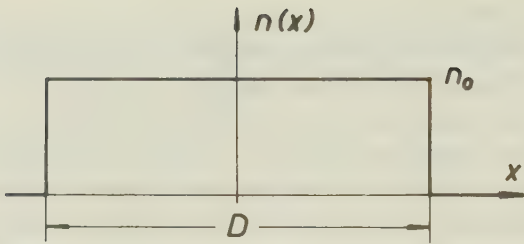


Abb. 2 Teilchendichte zur Beschreibung der Atomrumpfe in der Schicht

Die Austausch- und Korrelationsenergie der Schicht wird in lokaler Form dargestellt,

$$(3.3) \quad E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d^3\vec{r},$$

wobei $\epsilon_{xc}(n)$ die mittlere Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron in einem homogenen Elektronengas der Dichte n ist. Dafür verwenden wir den Wignerschen Ausdruck (vgl. z.B. [29], S. 91 ff.):

$$(3.4a) \quad \epsilon_{xc}(n) = -\frac{0.458}{r_s(n)} - \frac{0.44}{r_s(n) + 7.8}$$

mit

$$(3.4b) \quad \frac{4\pi}{3} r_s(n)^3 = \frac{1}{n}.$$

Die Näherung (3.3) führt nach (1.10) zu einem lokalen effektiven Austausch- und Korrelationsanteil v_{xc} , der wegen der Invarianz der Schicht gegenüber

Translationen in der Schichtebene ebenso wie die Teilchendichte n nur von x abhängt.

Gleichung (3.3) gilt für langsam veränderliche Teilchendichten bis auf einen Fehler, der proportional zum Quadrat des Dichtegradienten ist. [13]

An den Schichtoberflächen ist die Teilchendichte jedoch stark veränderlich, weshalb der Austausch- und Korrelationsanteil v_{xc} dort nicht richtig wiedergegeben wird [17, 30]. Eine Verbesserung dieses Anteils wird erreicht, wenn man berücksichtigt, daß er mit dem Austausch- und Korrelationspotential in einer Einteilchengleichung übereinstimmt, falls die Einteilchenenergie gleich der Fermienergie ist. [15, 19]

Daher ist es naheliegend, den Vielteilchenanteil v_{xc} so zu modifizieren, daß er an den Oberflächen mit dem entsprechenden Potential in einer Einteilchengleichung übereinstimmt. Eine Einteilchengleichung für Elektronen in der Nähe einer Metalloberfläche wurde von Bardeen [31] abgeleitet. Bardeen zeigte, daß das Austausch- und Korrelationspotential asymptotisch in das Bildkraftpotential $-\frac{1}{4x}$ übergeht. Die genaue Anpassung von v_{xc} an dieses Bildkraftpotential wird später beschrieben.

Außerdem könnte man aufgrund der Überlegungen von Tong [32] den Einwand machen, daß die spezielle Struktur des Energiespektrum $E = E(n, k_y, k_z)$ in (3.3) und (3.4) unberücksichtigt bleibt. Tong wies darauf hin, daß man bei der Berechnung der Austausch- und Korrelationsenergie für Atome explizit berücksichtigen muß, daß das Energiespektrum diskret ist. Bei dünnen Schichten jedoch ist das Energiespektrum

nur bezüglich der Quantenzahl n diskret, in Abhängigkeit von k_y und k_z aber quasikontinuierlich. Außerdem wird mit einem lokalen Potential der Form (3.5) selbst bei Atomen die Teilchendicht gut wiedergegeben [33]. Daher scheint der Ansatz (3.3) für dünne Schichten gerechtfertigt.

Der elektrostatische Anteil des Potentials

$$(3.6) \quad \varphi(x) = \varphi(x) + \int \frac{n(x')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$$

kann als Lösung der eindimensionalen Poissongleichung

$$(3.7) \quad \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -4\pi (n(x) - n_+(x))$$

als einfaches Integral berechnet werden:

$$(3.8) \quad \begin{aligned} \varphi(x) &= -4\pi \int_{-\infty}^x \int_{-\infty}^{x'} (n(x'') - n_+(x'')) dx'' dx' \\ &= -4\pi \int_{-\infty}^x (x - x') (n(x') - n_+(x')) dx' . \end{aligned}$$

Wegen der hier getroffenen speziellen Wahl der unteren Integrationsgrenze und wegen der Ladungsneutralität der Schicht erfüllt dieses $\varphi(x)$ die zum Beweis des Theorems über die Austrittsarbeit (2.1) gemachte Voraussetzung, nämlich

$$(3.9) \quad \lim_{|x| \rightarrow \infty} \varphi(x) = 0.$$

Das effektive Potential $v(x)^+$ ist nach (1.8) die Summe aus dem elektrostatischen Anteil nach (3.8) und dem Austausch- und Korrelationsanteil (3.5). Es wurde schon diskutiert, daß der Austausch- und Korrelationsanteil $v_{xc}(x)$ wegen der lokalen Darstellung von $E_{xc}[n]$ in (3.3) an den Oberflächen zu schnell, nämlich wie die Teilchendichte $n(x)$, exponentiell abfällt; er sollte aber für größere Abstände von der Schicht in das Bildkraftpotential $-\frac{1}{4x}$ übergehen. Da das elektrostatische Potential nach (3.8) an den Oberflächen ebenfalls mit der Teilchendichte exponentiell abfällt, kann man eine Korrektur des Austausch- und Korrelationsanteils dadurch erreichen, daß man das Bildkraftpotential stetig und mit stetiger Ableitung an $v(x)$ anschließt, so daß

$$(3.10a) \quad \varphi(x) = \tilde{\varphi}(x) + \varphi_B(x)$$

ist, mit

$$(3.10b) \quad \varphi_B(x) = \begin{cases} -\frac{1}{4(x+x_0)} - \tilde{\varphi}(x) & \text{für } x < -x_1 \\ 0 & \text{für } |x| \leq x_1 \\ -\frac{1}{4(x-x_0)} - \tilde{\varphi}(x) & \text{für } x > x_1 \end{cases}$$

⁺Im folgenden wird das effektive Potential wegen der einfacheren Schreibweise nur durch den Buchstaben v bezeichnet.

wobei die rein formalen Parameter x_0 und x_1 ($x_1 > x_0 > 0$) so gewählt werden, daß

$$(3.10c) \quad \psi_B(x_1) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{x' \rightarrow x_1 + 0} \frac{d}{dx} \psi_B(x) \Big|_{x=x'} = 0$$

ist. In (3.10b) wurde berücksichtigt, daß die Ebene $x = 0$ Spiegelebene der Schicht ist, weshalb auch das effektive Potential $v(x)$ spiegelsymmetrisch sein muß.

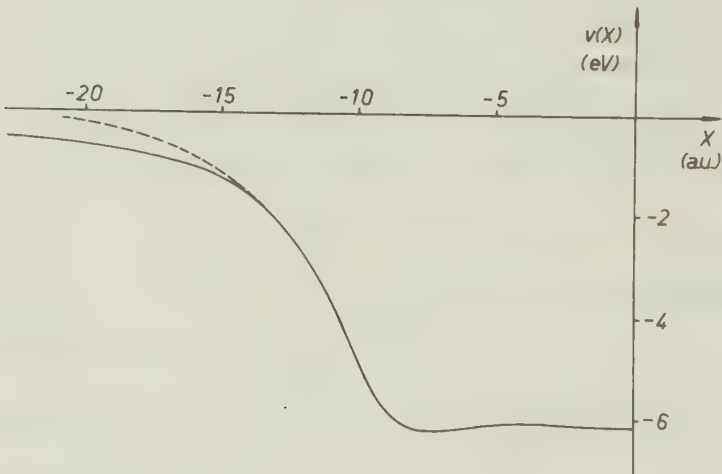


Abb. 3 Effektives Potential mit (———) und ohne (- - - - -) Korrektur durch das Bildkraftpotential, $r_s = 4$, $D = 20$ a.u.

Zur Veranschaulichung ist in Abb. 3, um ein später zu diskutierendes Ergebnis vorwegzunehmen, ein selbstkonsistent bestimmtes effektives Potential $v(x)$ zusammen mit dem Potential $\tilde{v}(x)$ - ohne die Korrektur durch das Bildkraftpotential - dargestellt.

Eine ähnliche wie die in (3.10a-c) angegebene Ortsabhängigkeit des effektiven Potentials wurde auch von Appelbaum und Hamann vorgeschlagen (vgl. [30], Fig.4). In jedem Fall ist die Interpolation zwischen dem Potential $v(x)$ und dem Bildkraftpotential, das nur in größeren Abständen von den Schichtoberflächen gültig ist [31], einer gewissen Willkür unterworfen. Es ist daher nicht zu erwarten, daß das effektive Potential in der Nähe der Schichtoberflächen gut wiedergegeben wird.

Testrechnungen ergaben aber, daß die Korrektur $v_B(x)$ die Ergebnisse nur geringfügig quantitativ, nicht aber qualitativ ändert. Lang und Kohn [17] fanden das gleiche für ihr Modell einer Oberfläche. Deshalb liegt es nahe, anzunehmen, daß auch weitere Korrekturen in der Nähe der Oberflächen die Ergebnisse nur wenig modifizieren.

Fassen wir zusammen, so erhalten wir für das effektive Potential

$$\begin{aligned}
 (3.11) \quad \varphi(x) &= -4\pi \int_{-\infty}^x (x-x')(\eta(x') - \eta_s(x')) dx' \\
 &- \left[\frac{1.832}{3 \tau_s(n)} + \frac{0.44}{\tau_s(n) + 7.8} \left(1 + \frac{\tau_s(n)}{3(\tau_s(n) + 7.8)} \right) \right]_{n=n(x)} \\
 &+ \varphi_B(x) .
 \end{aligned}$$

Mit diesem effektiven Potential ist die Schrödinger-gleichung (1.12) zu lösen. Entsprechend der unendlichen Ausdehnung der Schicht in der y-z-Ebene definieren wir einen "Makroblock" durch die beiden Ungleichungen $0 \leq y, z \leq L$ und verwenden periodische Randbedingungen:

$$(3.12a) \quad \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z).$$

Durch die Randbedingung

$$(3.12b) \quad \lim_{|x| \rightarrow \infty} \psi(x, y, z) = 0$$

wird sichergestellt, daß die Teilchendichte $n(x)$ für $|x| \rightarrow \infty$ verschwindet.

Da das effektive Potential nur von x abhängt, haben die Lösungen der Schrödinger-gleichung (1.12) die Form

$$(3.13) \quad \psi(\vec{r}) = \psi_{n k_y k_z}(\vec{r}) = \frac{1}{L} \varphi_n(x) e^{i(k_y y + k_z z)}.$$

Diese Lösungen sind in dem oben angegebenen Makroblock normiert, wenn $\varphi_n(x)$ normiert ist. Die Randbedingungen (3.12a) sind erfüllt für $k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$ und $k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$, wobei n_y und n_z ganze Zahlen sind. Die partielle Differentialgleichung (1.12) reduziert sich mit (3.13) auf die einfache Differentialgleichung

$$(3.14) \quad \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right) \varphi_n(x) = \varepsilon_n \varphi_n(x).$$

Damit auch (3.12b) erfüllt ist, ist zu fordern

$$(3.15) \quad \lim_{|x| \rightarrow \infty} \varphi_n(x) = 0.$$

Mit den mit dieser Randbedingung berechneten und ihrer Größe nach durchnumerierten Eigenwerten ε_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) sind die Eigenwerte von (1.12):

$$(3.16) \quad E = E(n, k_y, k_z) = \varepsilon_n + \frac{1}{2} (k_y^2 + k_z^2).$$

Die Teilchendichte $n(x)$ kann man nach (1.11) darstellen als

$$(3.17) \quad n(x) = 2 \sum_{n, k_y, k_z} |\psi_{n, k_y, k_z}(\vec{r})|^2.$$

$$\varepsilon_n + \frac{1}{2} (k_y^2 + k_z^2) \leq E_F$$

Durch den Faktor 2 wird berücksichtigt, daß jeder Bahnzustand mit 2 Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt ist. Da k_y und k_z quasikontinuierlich verteilt sind, lassen sich die Summen über k_y und k_z in Integrale überführen. Für festes n sind die Integrale über einen Kreis mit dem Radius $(2(E_F - \varepsilon_n))^{1/2}$ zu erstrecken. Da der Integrand nicht von k_y und k_z abhängt, liefert die Integration die Kreisfläche $2\pi(E_F - \varepsilon_n)$, so daß

$$\begin{aligned}
 (3.18) \quad n(x) &= \frac{2}{(2\pi)^2} \sum_n \iint \varphi_n^2(x) dk_y dk_z \\
 &\quad \varepsilon_n \leq E_F \quad \frac{1}{2}(k_y^2 + k_z^2) \leq E_F - \varepsilon_n \\
 &= \frac{1}{\pi} \sum_n \quad \varepsilon_n \leq E_F \quad (E_F - \varepsilon_n) \varphi_n^2(x)
 \end{aligned}$$

ist, wenn man berücksichtigt, daß $\varphi_n(x)$ reelle Funktionen sind.

Die Fermienergie E_F ist so zu wählen, daß die Schicht neutral ist, also:

$$(3.19) \quad \int_{-\infty}^{\infty} n(x) dx = \frac{1}{\pi} \sum_n \quad \varepsilon_n \leq E_F \quad (E_F - \varepsilon_n) = D n_0.$$

Sei N_F definiert durch

$$(3.20) \quad \varepsilon_{N_F} \leq E_F < \varepsilon_{N_F+1},$$

dann folgt aus (3.19):

$$(3.21) \quad E_F = \frac{D n_0 \pi + \sum_{n=0}^{N_F} \varepsilon_n}{N_F + 1}.$$

Die Gleichungen (3.20) und (3.21) bestimmen simultan N_F . Zu ihrer Lösung schätzt man E_F in (3.18) mit den Ungleichungen (3.20) ab:

$$(3.22) \quad \sum_{n=0}^{N_F-1} (\varepsilon_{N_F} - \varepsilon_n) \leq D n_0 \pi < \sum_{n=0}^{N_F} (\varepsilon_{N_F+1} - \varepsilon_n).$$

Definieren wir die Folge

$$(3.23) \quad \alpha_N = \sum_{n=0}^{N-1} (\varepsilon_N - \varepsilon_n) \quad \text{und} \quad \alpha = D\eta_0\pi,$$

so erhalten wir N_F aus den Bedingungen

$$(3.24) \quad \alpha_{N_F} \leq \alpha < \alpha_{N_F+1}.$$

§ 4 VERFAHREN ZUR BERECHNUNG EINES SELBSTKONSISTENTEN EFFEKTIVEN POTENTIALS

Eine Schwierigkeit bei der Lösung der Gleichungen im vorigen Abschnitt besteht darin, daß das effektive Potential $v(x)$ in (3.14) - wie auch bei der Hartree-Fock-Näherung - von den Lösungen ε_n und $\varphi_n(x)$ derselben Gleichung abhängt. Ausgehend von einem Potential $v_0(x)$ kann man mit diesen Lösungen ein neues Potential $v_1(x)$ berechnen. Die Verknüpfung von $v_1(x)$ und $v_0(x)$ läßt sich durch ein Funktional F beschreiben:

$$(4.1) \quad \varphi(x) = F[\varphi_0, x].$$

Die Aufgabe besteht darin, ein Potential $v(x)$ zu finden, so daß

$$(4.2) \quad \varphi(x) = F[\varphi, x]$$

ist. Ein solches Potential bezeichnet man als selbstkonsistent.

Es zeigte sich, daß ein einfaches Iterationsverfahren, d.h. die Anwendung von F zunächst auf ein Startpotential $v_0(x)$, dann auf $F[v_0, x]$ usw., nicht zu einem selbstkonsistenten Potential führt. Dagegen läßt sich - ausgehend von einem Startpotential $v_0(x)$ - eine Korrektur $\delta v(x)$ berechnen, indem man fordert:

$$(4.3) \quad \varphi_0(x) + \delta \varphi(x) = F[\varphi_0 + \delta \varphi, x].$$

Entwickelt man $F[v_0 + \delta v, x]$ in eine Taylorreihe um v_0 und bricht nach dem linearen Glied ab, so bekommt man folgende Integralgleichung für δv^+ :

$$(4.4) \quad v_0(x) + \delta v(x) = F[v_0, x] + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta F[v, x]}{\delta v(x')} \delta v(x') dx'$$

Nachdem diese Integralgleichung gelöst ist, kann $v_0 + \delta v$ als neues Startpotential betrachtet werden, usw.. Einige wenige Iterationen dieser Art führen dazu, daß die Selbstkonsistenzbedingung (4.2) in guter Näherung erfüllt ist.

⁺Eine ähnliche Gleichung verwendeten Lang und Kohn [17] zur selbstkonsistenten Berechnung der Teilchendichte $n(x)$.

II. ERGEBNISSE

§ 5 LÖSUNGSVERFAHREN UND NUMERISCHE AUSWERTUNG

Entsprechend den in gewöhnlichen Metallen vorkommenden Elektronendichten wurden selbstkonsistente Lösungen für $r_s = 2, 3, \dots, 6$ berechnet.

Die Schichtdicke wird in unserem Modell dadurch nach unten begrenzt, daß nur dann ein Eigenwert ξ_0 existiert, wenn der "Potentialtopf" groß genug ist. Die kleinste Schichtdicke D , für die die Elektronenstruktur berechnet wurde, liegt jeweils nur knapp oberhalb dieser unteren Grenze, der jedoch physikalisch keine Bedeutung zukommt, da selbst die Schichtdicke einer Monolage deutlich größer ist.

Die obere Grenze für die Schichtdicke wurde im wesentlichen durch die zur Verfügung stehende Rechenzeit bestimmt. Sie variiert zwischen 25 a.u. für $r_s = 2$ und 75 a.u. für $r_s = 6$ und ist allgemein durch $12.5 r_s$ gegeben.

Es zeigte sich, daß der für dünne Metallschichten charakteristische Bereich damit weitgehend erfaßt wird. Der Abstand zwischen den betrachteten Schichtdicken ist so gewählt, daß die Ergebnisse als Funktion von D dargestellt werden können. Für jedes r_s wurden mehr als 70 verschiedene Schichten untersucht.

Das von Lang und Kohn in [17] berechnete effektive Oberflächenpotential wurde grob an den Fall der dünnen Schicht angepaßt und als Startpotential $v_0(x)$ verwendet. Allgemein wurden die Potentiale und auch

die Elektronendichten nur für äquidistante Stützstellen berechnet. Der Abstand Δx variiert zwischen 0.5 a.u. für $r_s = 2$ und 1.5 a.u. für $r_s = 6$. Zwischen den Stützstellen wurden Teilchendichten und Potentiale durch Polynome dritten Grades dargestellt.⁺

Die Berechnung der Eigenfunktionen $\varphi_n(x)$ vereinfacht sich, wenn man beachtet, daß $v(x)$ wegen der Symmetrie der zugrunde gelegten Teilchendichte symmetrisch sein muß. Deshalb sind die Funktionen $\varphi_n(x)$ entweder symmetrisch oder antisymmetrisch (vgl. z.B. [34], S. 58). Zur Berechnung der Eigenwerte kann man daher so vorgehen:

Man konstruiert zu vorgegebenen ϵ Lösungen $\varphi(x)$ für $x \leq 0$ mit $\lim_{x \rightarrow -\infty} \varphi(x) = 0$ und sucht die ϵ auf, für die $\varphi'(0) = 0$ oder $\varphi(0) = 0$. Diese ϵ sind Eigenwerte, die zugehörigen $\varphi(x)$ Eigenfunktionen.

Eine Lösung $\varphi(x)$ mit $\lim_{x \rightarrow -\infty} \varphi(x) = 0$ ergab sich auf folgende Weise: Für einen Stützpunkt x_0 , der genügend weit von der Schicht entfernt ist, wird $\varphi(x)$ durch die exakte Lösung für den Fall $v(x) = 0$ für $x \leq x_0$ approximiert, nämlich

$$(5.1) \quad \varphi(x) = e^{\kappa(x-x_0)} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{-\epsilon}.$$

⁺Verwendet wurde die Kartenprozedur "Spline" des Leibniz-Rechenzentrums, München.

Das ergibt an der Stelle x_0 :

$$(5.2) \quad \begin{pmatrix} \varphi(x_0) \\ \varphi'(x_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \mu \end{pmatrix}.$$

Davon ausgehend wurde $\varphi(x)$ mit einer Wronskimatrix

$$(5.3a) \quad W_i(x) = \begin{pmatrix} \alpha_i(x) & \beta_i(x) \\ \alpha_i'(x) & \beta_i'(x) \end{pmatrix}$$

mit

$$(5.3b) \quad W_i(x_i) = 1$$

von Stützstelle zu Stützstelle stetig und mit stetiger Ableitung fortgesetzt:

$$(5.3c) \quad \begin{pmatrix} \varphi(x_{i+1}) \\ \varphi'(x_{i+1}) \end{pmatrix} = W_i(x_{i+1}) \begin{pmatrix} \varphi(x_i) \\ \varphi'(x_i) \end{pmatrix}.$$

Die Lösungen $\alpha_i(x)$ und $\beta_i(x)$ erhielten wir jeweils, indem wir sie in eine Potenzreihe um x_1 entwickelten. Die ersten beiden Koeffizienten der Reihe sind durch die Anfangsbedingungen (5.3b) festgelegt; für die folgenden ergibt sich durch Einsetzen der Potenzreihe in (3.14) eine Rekursionsformel. Die Reihe wurde abgebrochen, sobald die Summe der letzten beiden Glieder dem Betrage nach kleiner als 10^{-10} war.

Die Eigenwerte ε_n schätzten wir zunächst sowohl nach unten als auch nach oben ab, und zwar so, daß zwischen diesen Grenzen nur der eine Eigenwert ε_n liegt.

Wie man eine solche Abschätzung von ε_n erreichen kann, ist aus dem Beweis des Knotensatzes (vgl. z.B. [33], S. 56 ff.) zu entnehmen. Nach diesem Beweis gilt nämlich $\varepsilon_{n-1} < \varepsilon < \varepsilon_n$, wenn die zu ε konstruierte Lösung $\varphi(x)$ mit $\lim_{x \rightarrow -\infty} \varphi(x) = 0$ genau n im Endlichen liegende Nullstellen hat. Die auf diese Weise abgeschätzten Eigenwerte ε_n kreisten wir iterativ weiter ein, bis sie bis auf einen Fehler kleiner als $1.5 \cdot 10^{-7}$ eV bestimmt waren.

Der zur Berechnung eines selbstkonsistenten Potentials nach Gleichung (4.4) erforderliche Integral-kern $\frac{\delta F[\varphi, x]}{\delta \varphi(x')}$ wurde nach der Beziehung

$$(5.4) \quad \frac{\delta F[\varphi, x]}{\delta \varphi(x')} = \frac{F[\varphi_0 + \varepsilon \delta_{x'}, x] - F[\varphi_0, x]}{\varepsilon}$$

($\delta_{x'}$ steht für das δ -Funktional $\delta(x - x')$)

an den Stützstellen von $v_0(x)$ berechnet mit $\varepsilon = +0.025$.

In gleicher Weise wurde $F[v_0 + \varepsilon \delta_{x'}, x]$ berechnet.

Bei der Lösung von (3.14) mit dem effektiven Potential $v_0 + \varepsilon \delta_{x'}$ war lediglich zu beachten, daß

$$(5.5) \quad \begin{pmatrix} \varphi(x'+0) \\ \varphi'(x'+0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 2\varepsilon & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi(x'-0) \\ \varphi'(x'-0) \end{pmatrix}$$

ist. Es zeigte sich, daß der Integralkern nur einmal für das Startpotential berechnet werden mußte und dann bei allen weiteren Iterationsschritten verwendet werden konnte.

Durch die Verwendung der Simpsonschen Regel für die Integration geht die Integralgleichung (4.4) in ein inhomogenes Gleichungssystem für $\delta v(x)$ an den Stützstellen über. Das mit der Lösung dieses Gleichungssystems berechnete $v_0(x) + \delta v(x)$ betrachteten wir als neues Startpotential. Dieser Zyklus wurde so oft durchlaufen, bis $F[v_0, x]$ und $v_0(x)$ sich an den Stützstellen um weniger als 0,01 eV unterschieden. 0,01 eV ist daher auch als Maß für die Genauigkeit der berechneten Eigenwerte und damit der Austrittsarbeit zu betrachten.

§ 6 EIGENWERTE UND EIGENFUNKTIONEN

Die in diesem und in den folgenden Paragraphen angegebenen Ergebnisse sind, wenn nichts anderes vermerkt wird, auf selbstkonsistente Weise ermittelt worden.

Die Eigenwerte $E(n, k_y, k_z)$ und die Eigenfunktionen $\psi_{n k_y k_z}(\vec{r})$ sind, wie schon im Zusammenhang mit der

Theorie des inhomogenen Elektronengases betont wurde, außer an der Fermikante nicht als Größen zur Beschreibung von Einteilchenzuständen anzusehen. Sie werden hier diskutiert, soweit dies für ein qualitatives Verständnis der für dünne Schichten charakteristischen Elektronendichten, Potentiale und Austrittsarbeiten erforderlich ist. Ein qualitatives Verständnis der Ergebnisse wird angestrebt, um ihre Tragweite über das hier verwendete spezielle Modell hinaus diskutieren zu können.

Das Eigenwertspektrum (3.16) kann man sich folgendermaßen veranschaulichen:

Man definiert rein formal Komponenten k_{x_n} durch

$$(6.1) \quad \frac{1}{2} k_{x_n}^2 = \varepsilon_n \quad \text{mit } k_{x_n} > 0.$$

Die Eigenwerte

$$(6.2) \quad E(k_{x_n}, k_y, k_z) = \frac{1}{2} (k_{x_n}^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

lassen sich dann im $\vec{k}$ -Raum darstellen. Ihre Argumente liegen auf Ebenen $k_{x_n} = \text{konst.}$ Ihr Wert ist durch $\frac{1}{2} \vec{k}^2$ gegeben. Vgl. Abb. 4.

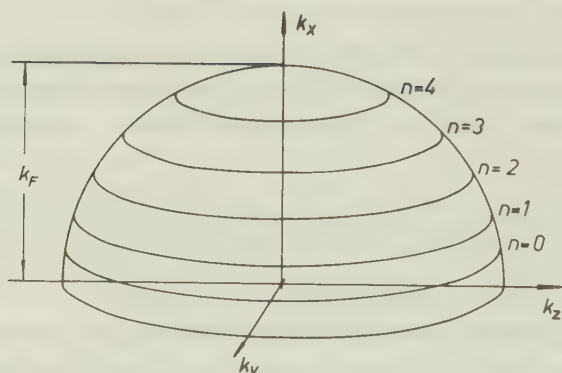


Abb. 4 Klassifikation der Eigenwerte $E(n, k_y, k_z)$ im $\vec{k}$ -Raum

Die Wellenfunktionen $\psi_{n k_y k_z}$ mit

$$(6.3) \quad \frac{1}{2} (k_{x_n}^2 + k_y^2 + k_z^2) \leq \frac{1}{2} k_F^2 = E_F ,$$

also mit $\vec{k}$ innerhalb einer "Fermikugel", werden in (1.11) zur Berechnung der Teilchendichte herangezogen.

In Abb. 5 sind die Eigenwerte ϵ_n als Funktion der Schichtdicke D für $r_s = 4$ gezeichnet. Die Lage der

Ebenen $k_x = k_{x_n} = \sqrt{2 \epsilon_n}$ in Abb. 4 ist demnach stark

von der Schichtdicke abhängig. Die Kurven $\epsilon_n(D)$ sind im wesentlichen monoton fallend. Dieses Verhalten ist zu verstehen, wenn man das effektive Potential $v(x)$ grob durch ein einfaches Kastenpotential $\tilde{v}(x)$ mit

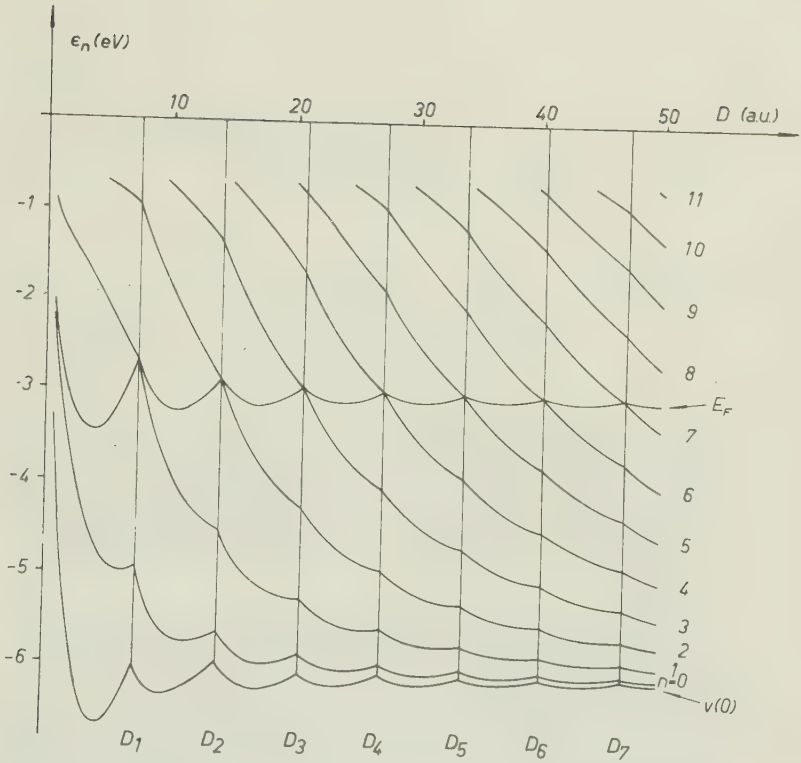


Abb. 5 Eigenwerte ϵ_n , effektives Potential in der Schichtmitte $v(0)$ und der Fermienergie E_F als Funktion der Schichtdicke D ; $r_s = 4$

unendlich hohen Wänden approximiert und dabei beachtet, daß die Potentialwände nicht bei $\pm D/2$, sondern gegen $\pm D/2$ um einige $\text{\AA}$ verschoben bei $\pm(D + d)/2$ lokalisiert sind. [12]

Sei

$$(6.4) \quad \tilde{U}(x) = \begin{cases} \tilde{U}_0 & \text{für } |x| \leq \frac{1}{2}(D+d) \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} ;$$

dann ist

$$(6.5) \quad \tilde{\epsilon}_n(D) = \tilde{U}_0 + \frac{\pi^2}{2} \frac{(n+1)^2}{(D+d)^2}, \quad n=0,1,2,\dots$$

Den im wesentlichen wie $1/(D+d)^2$ abfallenden Kurven $\epsilon_n(D)$ ist eine oszillierende Funktion mit in etwa äquidistanten Abständen auftretenden Zacken und mit einer mit der Schichtdicke abnehmenden Amplitude überlagert.

Wir stellen fest, daß die Unstetigkeiten in den Ableitungen von $\epsilon_n(D)$ (Zacken) genau dort auftreten, wo eine Kurve $\epsilon_n(D)$ die Fermienergie E_F schneidet.

Wie später noch im einzelnen besprochen wird - werden die Unstetigkeiten durch das Hinzukommen eines Eigenwertes $\epsilon_n(D)$ verursacht. Aus dieser Tatsache folgt eine Abschätzung für die Stellen D_n , an denen die Unstetigkeiten auftreten:

Wir nehmen E_F in erster Näherung als konstant an (vgl. Abb. 5) und setzen dafür die Fermienergie eines homogenen Elektronengases der Dichte des Untergrundes n_0 ein:

$$(6.6) \quad E_F = \tilde{U}_0 + \frac{1}{2} k_F^2 .$$

Approximieren wir außerdem $\mathcal{E}_n(D)$ durch (6.5), so ergibt sich aus

$$(6.7) \quad E_F = \tilde{\mathcal{E}}_n(\tilde{D}_n)$$

$$(6.8) \quad \tilde{D}_n = -d + (n+1) \frac{\pi}{k_F} .$$

Mit der Fermiwellenlänge $\lambda_F = k_F/2$ erhält man schließlich

$$(6.9) \quad \tilde{D}_n = -d + (n+1) \frac{\lambda_F}{2} .$$

Die exakten Werte D_n lassen sich mit dieser Beziehung sehr gut approximieren. Sie sind nahezu äquidistant, und der Abstand $D_{n+1} - D_n$ ist in guter Näherung $\lambda_F/2$. (vgl. § 9, Abb. 13).

Das Spektrum für Einelektronenzustände in dünnen Schichten wurde bisher nur mit einfachen lokalen und energieunabhängigen Potentialen berechnet. [3, 6, 35, 36] In diesem Rahmen kann man auch das hier verwendete effektive Potential $v(x)$ als Einteilchenpotential betrachten, denn es beschreibt Einteilchenzustände an der Fermikante. Es wäre naheliegend, das Energiespektrum mit dem beschriebenen Eigenwertspektrum zu identifizieren. Eine bisher nicht beachtete qualitative Änderung des Energiespektrum tritt jedoch auf, wenn man - Sham und Kohn [15] sowie Hedin und Lundquist [19] folgend - ein energieabhängiges Potential $v(x, E)$ verwendet, das für $E = E_F$ mit unserem effektiven Potential $v(x)$ übereinstimmt. Dann geht Gleichung (3.14) in

$$(6.10) \quad \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + U(x, E) \right) \tilde{\varphi}_n(E, x) = \varepsilon_n(E) \tilde{\varphi}_n(E, x)$$

über und (3.6) in folgende transzendente Gleichung für die Energien:

$$(6.11) \quad E = \varepsilon_n(E) + \frac{1}{2} k_{||}^2 \quad \text{mit} \quad k_{||}^2 = k_y^2 + k_z^2.$$

ε_n hängt somit nicht nur von n , sondern - nach Auflösung von (6.11) nach E - auch von $k_{||}$ ab. Das bedeutet, daß die Energien im $\vec{k}$ -Raum nicht mehr auf Ebenen $k_x = \text{konst.}$, sondern nur noch auf komplizierteren Flächen zu klassifizieren sind.

Die Eigenfunktionen $\psi_{n k_y k_z}(\vec{r})$ werden nach (3.13) durch $\varphi_n(x)$ charakterisiert. Als Beispiel sind diese Eigenfunktionen in Abb. 6 für $r_s = 4$ und $D = 20$ a.u. gezeichnet, und zwar nur für $x \geq 0$. Da sie symmetrisch oder antisymmetrisch sind, kann man sie damit auch für $x \geq 0$ konstruieren. Das entsprechende effektive Potential ist in Abb. 3 dargestellt. Oberflächenzustände treten in diesem Beispiel und auch in allen anderen Fällen nicht auf.

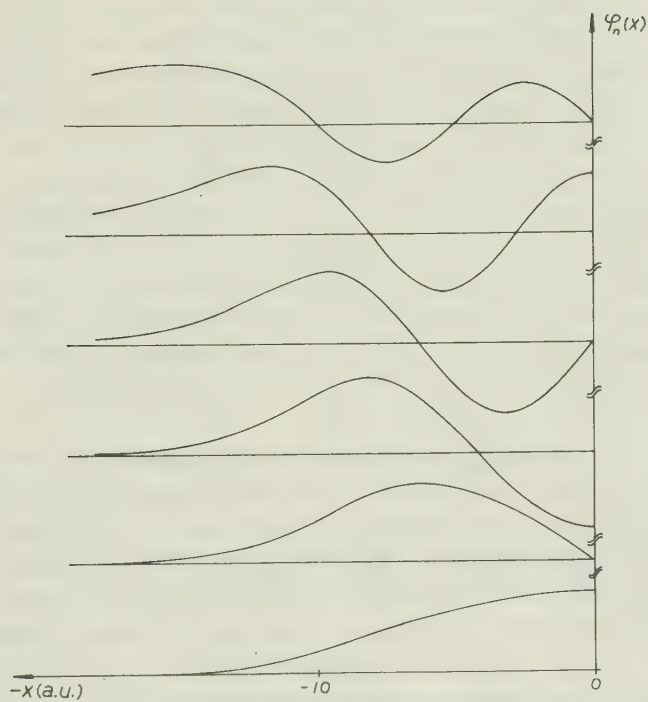


Abb. 6 Eigenfunktionen $\varphi(x)$, $r_s = 4$, $D = 20$ a.u.

§ 7 ELEKTRONENDICHTEN

Von Interesse ist bei dünnen Schichten der Verlauf der Elektronendichten an den Oberflächen und dort speziell die Abhängigkeit von der Schichtdicke. In Abb. 7 ist für $r_s = 4$ die Teilchendichte als Funktion der Schichtdicke D für $f = x + D/2 = -5, -4, \dots, D/2$ eingezeichnet, also jeweils für feste Abstände von der Schichtoberfläche $f = 0$, die durch die Teilchendichte $n_+(x)$ definiert ist. Dadurch wird die Elektronendichte nur in einer Schichthälfte ($x \leq 0$) dargestellt; da sie jedoch zur Schichtmitte symmetrisch ist, ist sie damit für die ganze Schicht bekannt.

Für ein festes f ist die Elektronendichte als Funktion der Schichtdicke nach einem starken Anstieg bei sehr dünnen Schichten nahezu konstant. Im Bereich des starken Anstiegs ist die Schichtdicke ($D \ll 2 \text{ \AA}$) so klein, daß diesem Anstieg kaum eine physikalische Bedeutung zukommt, weshalb er auch nicht näher diskutiert werden soll. Die Abweichungen von einer Konstanten nehmen mit der Schichtdicke D ab.

An den Stellen D_n treten wieder Unstetigkeiten in den Ableitungen auf. An diesen Unstetigkeitsstellen ist die Teilchendichte an und außerhalb der Oberfläche $f = 0$ am kleinsten ($n(0, D)$ ist stärker ausgezogen). Das Maximum liegt an der Oberfläche etwa in der Mitte zwischen zwei aufeinander folgenden D_n ; für $f < 0$ ist es zu kleineren Schichtdicken hin verschoben. Für $f = 1, 2, 3, 4$, also in der Schicht nahe der Oberfläche, treten jeweils zwischen D_n und D_{n+1} Minima auf, die

sich mit wachsendem Abstand von den Oberflächen nach größeren Schichtdicken verschieben.

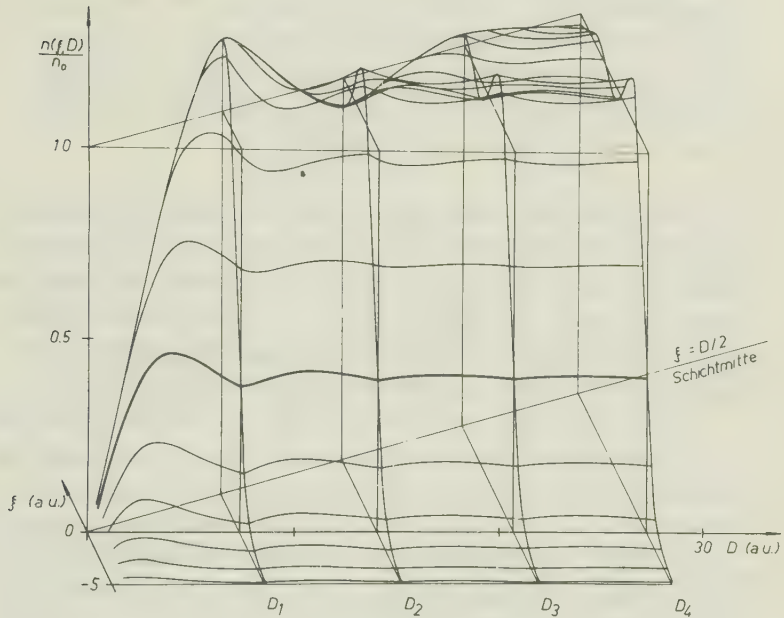


Abb. 7 Elektronendichte als Funktion der Schichtdicke für $f = x + D/2 = -5, -4, \dots, D/2$ und als Funktion von f ($f \leq D/2$) für D_n mit $n = 1, 2, 3, 4$; $r_s = 4$; die Kurve $f = 0$ (an der Oberfläche) ist stärker eingezeichnet.

Für D_n , $n = 1, 2, 3, 4$, ist die Elektronendichte $n(f, D_n)$ eingezeichnet, also als Funktion des Abstandes von der Oberfläche. Diese Kurven zeigen für

sehr dünne Schichten Andeutungen von, für dickere Schichten jedoch deutlich ausgeprägte Friedel-Oszillationen. Diese Oszillationen sind auf die Phasenkorrelation der zur Teilchendichte an den Oberflächen beitragenden Eigenfunktionen zurückzuführen [37,38,17]. Zum Vergleich wurde an den Stellen D_n auch die Teilchendichte zur Beschreibung der Atomrümpfe $n_+(\xi, D_n)$ eingezeichnet.

In der Nähe der Oberfläche kann man die Abweichung der Elektronendichte von der Dichte n_+ grob beschreiben als Dipolschicht mit einem Überschuß von Elektronen außerhalb der Oberfläche und einem Mangel innerhalb der Schicht. In Abb. 8 ist die Ortsabhängigkeit der Elektronendichte für $D = 10$ a.u. und für $D = 14$ a.u. $\approx D_2$ dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Stärke der Dipolschicht auch von der Schichtdicke abhängt. Nach Abb. 7 ist sie jeweils minimal an den Stellen D_n (z.B. für D_2 in Abb. 8) und nimmt zwischen D_n und D_{n+1} ein Maximum an. Die Differenz zwischen ihrem maximalen und minimalen Wert wird mit wachsender Schichtdicke immer geringer.

Wie kann man die beschriebene Abhängigkeit der Dipolstärke von der Schichtdicke verstehen? Zunächst soll gezeigt werden, daß es zur Beantwortung dieser Frage genügt, zu verstehen, wie die Elektronendichte außerhalb der Oberflächen, also für $\xi \leq 0$, von der Schichtdicke abhängt. Wegen der Ladungsneutralität gilt für alle Schichten

$$(7.1) \quad \int_{-\infty}^{\infty} (n(\xi, D) - n_+(\xi, D)) d\xi = 0.$$

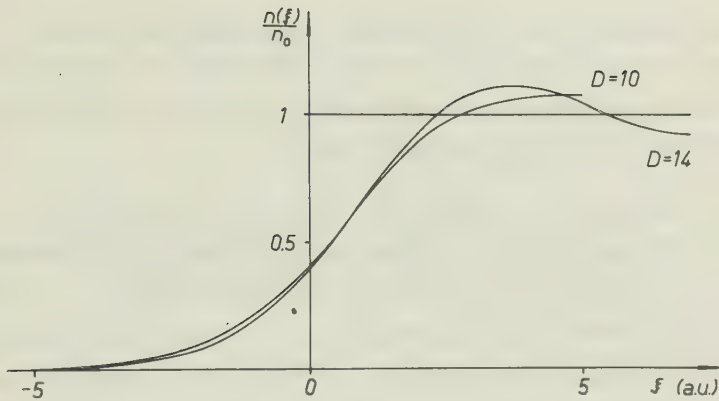


Abb. 8 Elektronendichte als Funktion von $f = x + D/2$ für die Schichtdicken $D = 10$ und 14 a.u.; $r_s = 4$

Die über die Oberflächen hinausragende Elektronenladung muß also innerhalb der Oberflächen fehlen, und zwar in unmittelbarer Nähe der Oberflächen. Denn angenommen, die Ladung würde nicht in der Nähe der Oberflächen fehlen, so würde das zu einem starken elektrischen Feld innerhalb der Schicht führen; dieses Feld hätte durch die mit ihm verbundene Ladungsumlagerung einen Überschuß von Elektronen im Innern der Schicht zur Folge, was wiederum der Annahme widerspräche.

Zwischen D_n und D_{n+1} ist die Elektronendichte außerhalb der Schicht jeweils größer als bei D_n und D_{n+1} . In diesem Zwischenbereich werden sich daher auch innerhalb der Schicht - und zwar wie dargelegt,

in der Nähe der Oberflächen - weniger Elektronen befinden als bei D_n und D_{n+1} (vgl. Abb. 7 und Abb. 8). Daraus folgt aber, daß die Dipolschicht jeweils zwischen D_n und D_{n+1} maximal ist.

Es bleibt noch zu klären, weshalb die Elektronendichte außerhalb der Oberflächen jeweils für Schichtdicken zwischen D_n und D_{n+1} besonders groß ist. Nach (3.18) wird $n(\mathbf{f}, D)$ durch die Gewichte $E_F(D) - \epsilon_n(D)$ und die Amplitudenquadrate $\varphi_n^2(\mathbf{f}, D)$ bestimmt. Wir müssen daher die Schichtdickenabhängigkeit dieser Funktionen untersuchen. Als Beispiel betrachten wir das Intervall $D_2 \leq D \leq D_3$. In diesem Intervall sind in Abb. 9 $\varphi_n^2(\mathbf{f}, D)$ und $(E_F(D) - \epsilon_n(D)) \varphi_n^2(\mathbf{f}, D)$ für $\mathbf{f} = -5, -4, \dots, 0$ und für $n = 0, 1, 2$ dargestellt. Nur die eingezeichneten Funktionen tragen wegen der Bedingung $\epsilon_n(D) < E_F(D)$ zur Elektronendichte bei (vgl. Abb. 5).

Um die Abhängigkeit von ϵ_n und φ_n von $\mathbf{f}$ und D plausibel zu machen, stellen wir uns auf den Standpunkt, daß (3.14) rein formal die Bewegung von fiktiven nicht wechselwirkenden Elektronen beschreibt. Wir werden daher auf Vorstellungen über solche Elektronenzustände zurückgreifen und in diesem Zusammenhang ϵ_n und φ_n auch als Energien bzw. Wellenfunktionen bezeichnen. Dabei ist immer zu beachten, daß es sich nicht um Energien oder Wellenfunktionen von Metallelektronen handelt.

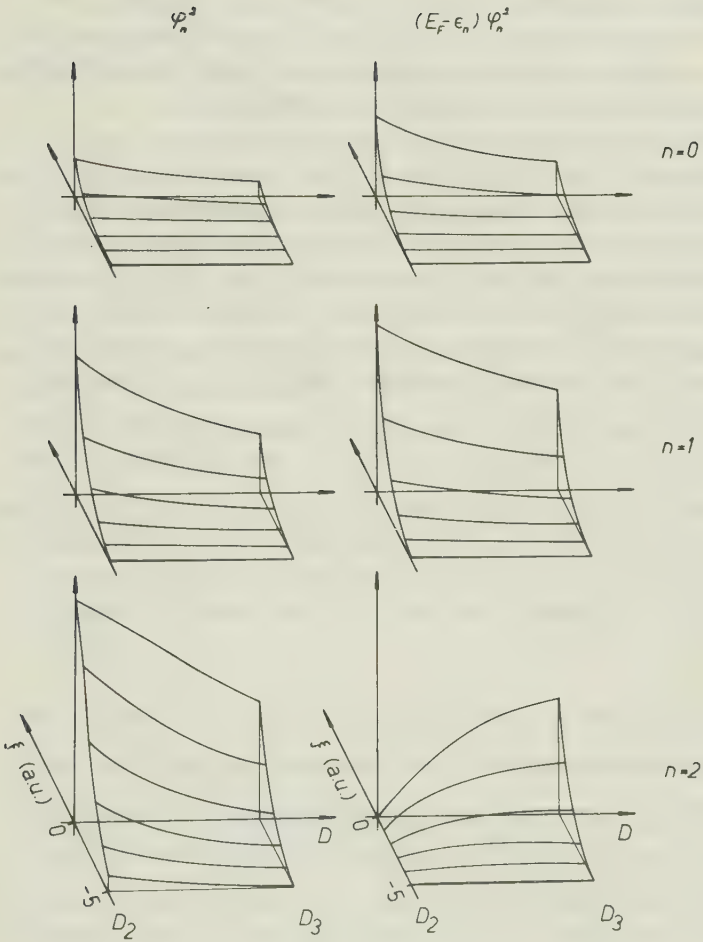


Abb. 9 Beiträge zur Elektronendichte $n(\xi, D)$ für $\xi = -5, -4, \dots, 0$; $D_2 \leq D \leq D_3$; $r_s = 4$

Unsere fiktiven Elektronen bewegen sich in einem Potentialtopf $v(x)$ mit kleinen Schwankungen im Innern der Schicht und einem Anstieg in dem uns interessierenden Bereich $\xi < 0$. Vgl. Abb. 3.

Die Wellenfunktionen φ_n beschreiben dort das Eindringen von Elektronen in eine Potentialbarriere. Die Eindringtiefe dieser Elektronen nimmt mit ihrer Energie ϵ_n ab, weil sich damit die klassischen Umkehrpunkte zur Schichtmitte hin verlagern und gleichzeitig die Wellenfunktion φ_n im Tunnelbereich stärker abfällt.⁺ Dieses Verhalten zeigt sich in Abb. 7 deutlich an den Funktionen $\varphi_n^2(\xi, D_m)$. Als Funktion von D fallen die Kurven ebenfalls ab. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Energien $\epsilon_n(D)$ mit der Schichtdicke absinken (vgl. Abb. 4). Hinzu kommt, daß die normierten Wellenfunktionen in einem immer größeren Intervall wesentlich von 0 verschiedene Werte annehmen, so daß ihre Amplitude insgesamt abnimmt.

Die Gewichte $E_F(D) - \epsilon_n(D)$, die ja zur Anzahl der zur Teilchendichte beitragenden Eigenfunktionen

$\varphi_{n k_y k_z}$ proportional sind, wachsen zwischen D_2 und D_3 an. Vgl. Abb. 5. Besonders drastisch wirkt sich dieses Anwachsen für den höchsten besetzten Zustand $n = N_F$ aus, in unserem Beispiel also für $n = 2$.

⁺ $\epsilon_n - v(0)$ kann man in diesem Zusammenhang auch als kinetische Energie der Bewegung senkrecht zur Oberfläche betrachten. Je höher diese kinetische Energie ist, desto weiter dringt das Elektron in die Potentialbarriere ein.

Es ist nämlich $E_F(D_{N_F}) - \epsilon_{N_F}(D_{N_F}) = 0$, und $E_F(D) - \epsilon_{N_F}(D)$ steigt zunächst linear an. Das hat zur Folge, daß die am weitesten in die Potentialbarriere eindringende Wellenfunktion φ_{N_F} zunächst gar nicht, dann aber mit D stark zunehmend zur Elektronendichte beiträgt. Diese Zunahme ist so stark, daß die Teilchendichte insgesamt mit D anwächst, obwohl die übrigen Beiträge abfallen. Nach einem Maximum nimmt die Teilchendichte wieder ab, weil dann das Anwachsen der Gewichte durch das Abfallen der Wellenfunktionen überkompensiert wird. Zwischen den Schichtdicken D_n und D_{n+1} kommt der Anstieg der Elektronendichte immer durch den letzten besetzten Zustand $n = N_F$ zustande.

§ 8 POTENTIALE

Nach (3.11) ist das effektive Potential $v(x)$ allein von der Elektronendichte abhängig. Der elektrostatische Anteil φ ist in Abb. 10 - ebenso wie die Elektronendichte n in Abb. 7 - als Funktion von f und D dargestellt. Dieser Anteil kommt unverändert auch in den Potentialen zur Berechnung von Einteilchenzuständen vor, so z.B. in den Potentialen, die von Sham und Kohn [15], Hedin und Lundquist [19] angegeben werden. Da die Dipolschicht an den Oberflächen, wie in § 7 beschrieben, minimal ist für die Schichtdicken D_n und maximal zwischen ihnen, ist das elektrostatische Potential φ als Funktion von D für alle f jeweils maximal bei D_n und minimal zwischen D_n und D_{n+1} . Die Unstetigkeiten in den

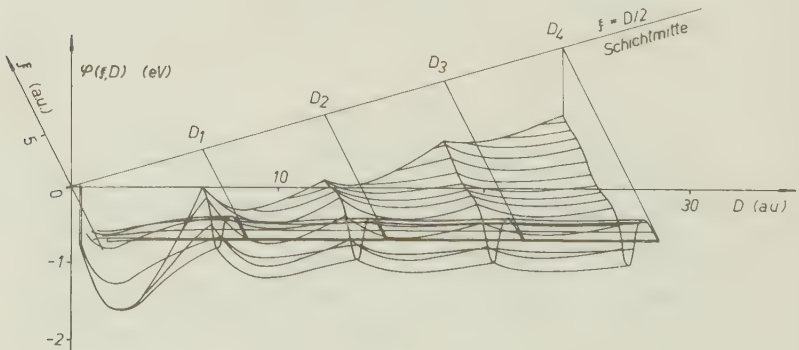


Abb. 10 Elektrostatisches Potential als Funktion der Schichtdicke für $f = x + D/2 = -5, -4, \dots, D/2$ und als Funktion von f ($f \leq D/2$) für D_n mit $n = 1, 2, 3, 4$; $r_s = 4$

Ableitungen bei D_n entsprechen den Unstetigkeiten in der Elektronendichte. Als Funktion von $\mathfrak{f}$ - in Abb. 10 sind die Funktionen $\varphi(\mathfrak{f}, D_n)$ eingezeichnet - zeigt das elektrostatische Potential Oszillationen, die auf die Friedel-Oszillationen der Elektronendichte zurückzuführen sind.

Das effektive Potential $v(\mathfrak{f}, D)$ ist in Abb. 11 dargestellt. Wie ein Vergleich mit dem elektrostatischen Potential in Abb. 10 zeigt, überwiegt der Austausch- und Korrelationsanteil den elektrostatischen Anteil.

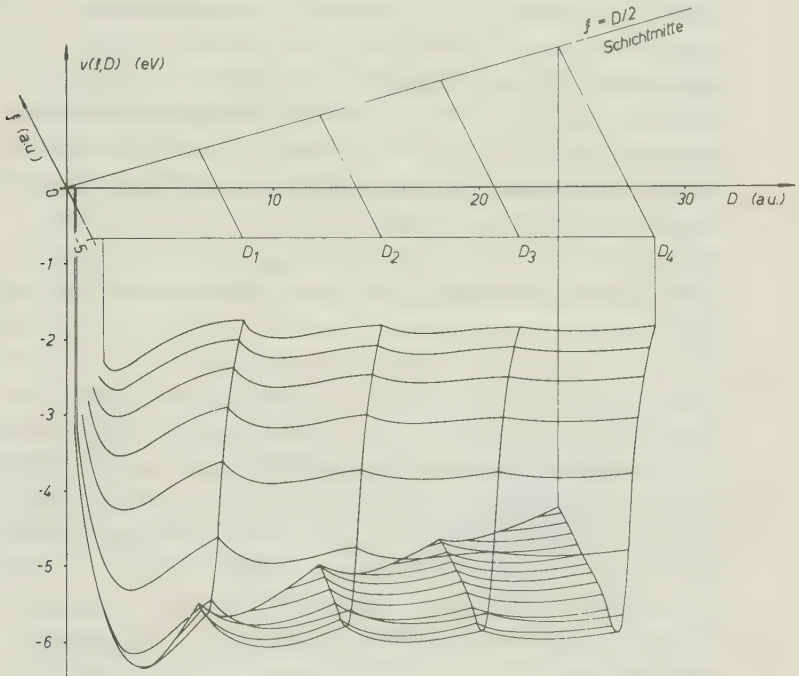


Abb. 11 Effektives Potential als Funktion der Schichtdicke für $\mathfrak{f} = x + D/2 = -5, -4, \dots, D/2$ und als Funktion von $\mathfrak{f}$ ($\mathfrak{f} \neq D/2$) für D_n mit $n = 1, 2, 3, 4$; $r_s = 4$

Das gleiche Ergebnis erhielten Lang und Kohn für Metalloberflächen (vgl. [18], Tab.I). Daraus wird deutlich, daß Vielteilcheneffekte bei Untersuchungen der Elektronenstruktur dünner Metallschichten unbedingt berücksichtigt werden müssen.

Als Funktion von D ist das effektive Potential wie auch das elektrostatische Potential für alle f maximal bei D_n und hat dort jeweils eine unstetige Ableitung. Der Austausch- und Korrelationsanteil v_{xc} ist eine monoton fallende Funktion der lokalen Elektronendichte. Aber auch für diejenigen f ($f > 0$), für die die Elektronendichte zwischen den Schichtdicken D_n minimal ist, reicht das damit verbundene Ansteigen von v_{xc} zwischen zwei aufeinander folgenden D_n nicht aus, um das Abfallen des elektrostatischen Potentials zu kompensieren. Für $f < 0$ ist sowohl der Vielteilchenanteil v_{xc} als auch der elektrostatische Anteil φ jeweils zwischen zwei D_n minimal.

Betrachten wir das effektive Potential als Funktion von f , so ist zu bemerken, daß sich die Oszillationen des elektrostatischen Potentials (vgl. Abb. 10) und die des Austausch- und Korrelationsanteils größtenteils gegenseitig aufheben. Dieses Ergebnis fanden auch Lang und Kohn [17] für die von ihnen untersuchten Metalloberflächen. Außerhalb der Oberflächen klingt das elektrostatische Potential im Vergleich zum Austausch- und Korrelationsanteil v_{xc} sehr schnell ab. Die relativ große Reichweite des effektiven Potentials ist auch ohne die Bildkraftkorrektur praktisch ausschließlich auf die durch v_{xc} beschrie-

benen Vielteilcheneffekte zurückzuführen. Je nach Schichtdicke geht das effektive Potential zwischen $\mathfrak{f} = -6.9$ a.u. und $\mathfrak{f} = -3.0$ a.u. in das Bildkraftpotential (3.10b) über.

Aus der Abhängigkeit des effektiven Potentials von der Schichtdicke wird die Abhängigkeit der Eigenwerte $\mathfrak{E}_n$ von D (vgl. § 6 und Abb. 5) verständlich. Veranschaulichen wir uns das effektive Potential als Potentialtopf (vgl. Abb. 3), so nimmt die Breite des Topfes zwischen D_m und D_{m+1} zunächst nicht nur in gleichem Maße wie die Schichtdicke zu, sondern noch stärker; gleichzeitig wird sein Boden abgesenkt. Beide Modifikationen gegenüber der einfachen Annahme in (6.4) führen zu einem Absinken der Eigenwerte $\mathfrak{E}_n$ mit der Schichtdicke, das stärker ist als das von $\tilde{\mathfrak{E}}_n$ in (6.5).

Mit weiter wachsender Schichtdicke wird der Boden des Potentialtopfes wieder angehoben, und seine Breite nimmt nicht mehr so stark wie die Schichtdicke zu. Damit fallen die Eigenwerte in diesem Bereich nicht so stark ab wie die entsprechenden Werte in (6.5). Die Ableitung von $\mathfrak{E}_n(D)$ ist deshalb bei D_m unstetig, denn für $D \lesssim D_m$ fällt $\mathfrak{E}_n$ schwächer und für $D_m \lesssim D$ stärker als die stetig differenzierbare Funktion $\tilde{\mathfrak{E}}_n(D)$ ab.

§ 9 AUSTRITTSARBEITEN

Die Austrittsarbeit wurde für die durch $r_s = 2, 3, \dots, 6$ charakterisierten Elektronendichten berechnet.

Abb. 12 zeigt die Ergebnisse. Die Austrittsarbeit ist als Funktion von D/λ_F aufgetragen. Jeweils nach etwa einer halben Fermiwellenlänge treten Unstetigkeiten in der Ableitung auf. Zwischen zwei benachbarten Unstetigkeitsstellen wächst die Austrittsarbeit monoton auf einen maximalen Wert an. Die Oszillationen der Austrittsarbeit erfolgen um einen etwa konstanten Wert. Ihre Amplitude nimmt mit der Schichtdicke monoton ab. Die Schwankungen der Austrittsarbeit sind am größten bei $r_s = 2$ und am geringsten bei $r_s = 6$.

Zum Verständnis der Austrittsarbeit genügt es nach (2.1), die Fermienergie zu diskutieren.

Die Fermienergie berechnet sich nach (3.21). Zwischen den Schichtdicken D_m und D_{m+1} ist E_F bestimmt durch

$$(9.1) \quad E_F(D) = \frac{D n_0 \pi + \sum_{n=0}^m \epsilon_n(D)}{m+1}.$$

Demnach setzt sich die Fermienergie additiv aus

einem zu D proportionalen Anteil und aus der Summe $\sum_{n=0}^m \epsilon_n(D)$ zusammen. Die letztgenannte Summe fällt als Funktion von D zunächst sehr stark und dann bei Annäherung an D_{m+1} schwächer ab (vgl. Abb. 5), und

zwar stärker bzw. schwächer als die entsprechende Summe über $\tilde{\epsilon}_n(D)$. Das Abfallen der Summe ist zu-

nächst so stark, daß die Fermienergie insgesamt abnimmt. Danach überwiegt jedoch der zu D proportional

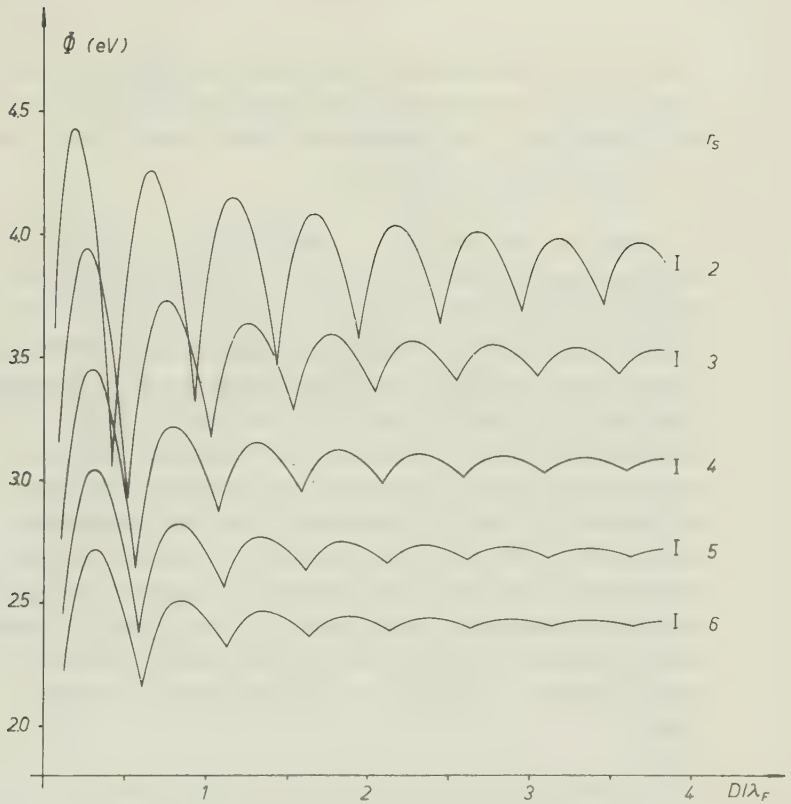


Abb. 12 Austrittsarbeit als Funktion von D/λ_F für $r_s = 2, 3, \dots, 6$;
I: Austrittsarbeit für Metalloberflächen ($D \rightarrow \infty$) mit Fehlergrenzen (nach Lang und Kohn [18], Tab.I)

ansteigende Beitrag, und die Fermienergie steigt an.

Die Oszillationen der Fermienergie nehmen mit der Schichtdicke ab. Das ist darauf zurückzuführen, daß einerseits bei größeren Schichtdicken in einem Intervall $D_m \leq D \leq D_{m+1}$ die Steigung der Geraden $\frac{n_0 \pi}{m+1} D$

(vgl. (9.1)) nur noch gering ist, weil nach (6.9) m etwa zu D_m proportional ist, und daß andererseits die Summe über die Eigenwerte nicht mehr stark von der Schichtdicke abhängt.

Die Zunahme der Amplitude der Oszillationen mit abnehmendem r_s läßt sich dadurch erklären, daß der Potentialtopf $v(x)$ im Falle kleiner r_s tiefer ist (vgl. [18], Tab.I). Wegen des aus diesem Grunde größeren Abstandes zwischen den Eigenwerten ϵ_n ergeben sich größere qualitative Unterschiede zwischen den Wellenfunktionen außerhalb der Schichtoberflächen und somit besonders starke Schwankungen der Dipolschichten an den Oberflächen. Diese Schwankungen bedingen aber eine starke Abhängigkeit des elektrostatischen und auch des effektiven Potentials von der Schichtdicke. Daher sind hier die Oszillationen der Eigenwerte $\epsilon_n(D)$ stärker und somit auch die Oszillationen der Fermienergie und der Austrittsarbeit.

Es ist zu beachten, daß in Abb. 12 die Austrittsarbeit über D/λ_F aufgetragen ist, d.h. für $r_s = 2$ bis zu Schichtdicken von 25 a.u. und für $r_s = 6$ bis zu Schichtdicken von 75 a.u.. Trägt man dagegen die Amplituden der Oszillationen gegen die Schichtdicke auf, so unterscheiden sich diese Kurven für die verschiedenen r_s kaum voneinander.

Die Periodenlängen $D_{n+1} - D_n$ der Oszillationen sind jedoch sehr unterschiedlich. In Abb. 13 sind die Schichtdicken D_n mit minimaler Austrittsarbeit über n aufgetragen. Daraus kann man entnehmen, daß die Periodenlänge $D_{n+1} - D_n$ von n nahezu unabhängig ist.

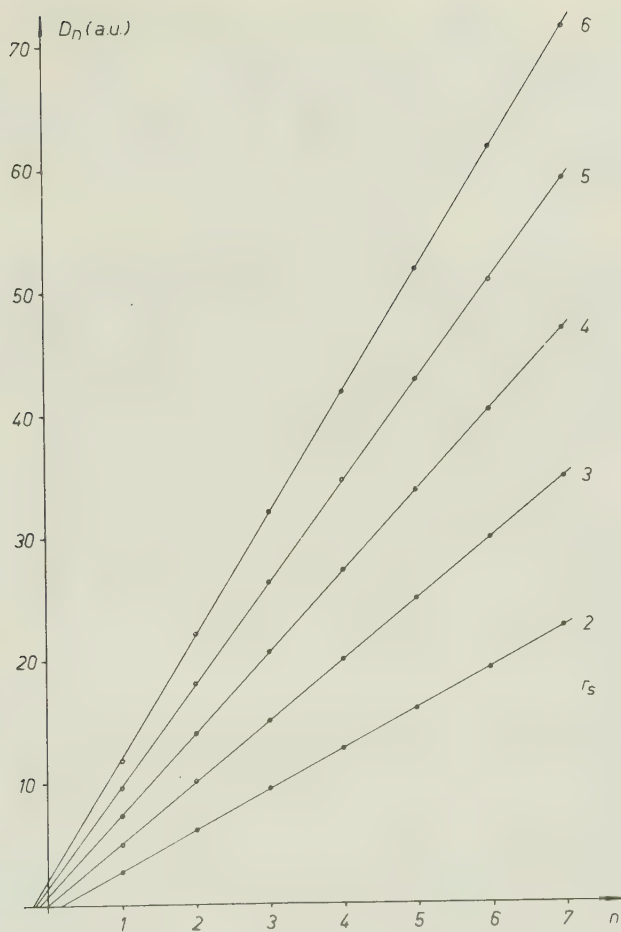


Abb. 13 Schichtdicken mit minimaler Austrittsarbeit

Aus der Steigung der eingezeichneten Geraden folgt, daß dieser Abstand fast genau mit $\lambda_F/2 = 1.6370 r_s$ übereinstimmt. Die Abweichungen sind kleiner als 2 %. Die Abschätzung (6.9) für die Maxima der Fermienergie und damit die Minima der Austrittsarbeit ist also sehr gut.

Lang und Kohn [18] berechneten die Austrittsarbeit für das Jellium-Modell einer Metalloberfläche. Ihre Resultate wurden zum Vergleich rechts neben den Kurven $\Phi(D)$ mit den angegebenen Fehlergrenzen eingezeichnet. Es ist anzunehmen, daß der asymptotische Wert von $\Phi(D)$ innerhalb dieser Fehlergrenzen liegen wird.

Eine Abhängigkeit der Fermienergie von der Schichtdicke tritt auch für das in § 6 beschriebene Kastenpotential mit unendlich hohen Wänden und ähnliche einfache Potentialmodelle [9,10,11] auf, jedoch mit zwei wesentlichen Unterschieden:

Erstens sind die auch für die einfachen Modelle gefundenen Oszillationen deutlich schwächer als in Abb. 12, was auf die besprochene Schichtdickenabhängigkeit der Summe über $\epsilon_n(D)$ aufgrund der Oszillationen von $\epsilon_n(D)$ zurückzuführen ist. In den einfachen Modellen (vgl. z.B. (6.5)) zeigt $\epsilon_n(D)$ keine Oszillationen.

Der zweite Unterschied besteht darin, daß die Oszillationen in den einfachen Modellen im allgemeinen nicht um eine in etwa konstante, sondern um eine monoton mit D steigende oder auch abfallende Funktion

erfolgen, nämlich um

$$(9.2) \quad \bar{E}_F(D) = E_F(\infty) \left(1 + \frac{\alpha}{D} + O\left(\frac{1}{D^2}\right) \right).$$

Thompson und Blatt [9] legten das in § 6 behandelte Modell mit $d = 0$ zugrunde und fanden $\alpha > 0$. Smith [10] ging von einem Potentialkasten der Breite D mit endlich hohen Potentialwänden aus und fand $\alpha < 0$. Paskin und Singh [11] erhielten mit den Randbedingungen $\varphi'(\pm D/2) = 0$ ebenfalls $\alpha < 0$. Stratton [12] zeigte schließlich, daß ein zu D^{-1} proportionaler Beitrag nicht auftreten kann, wenn man berücksichtigt, daß die Schicht im Innern ladungsneutral sein muß. Sein Ergebnis wird durch unsere vollständig selbstkonsistenten Rechnungen bestätigt. Vgl. Abb. 12.

§ 10 VERALLGEMEINERUNG DER ERGEBNISSE

Die Frage, inwieweit die in den vorigen Paragraphen beschriebenen Ergebnisse sich verallgemeinern lassen, kann nur unvollständig beantwortet werden. Es sollen jedoch einige Argumente für und gegen eine Verallgemeinerung dieser Ergebnisse diskutiert werden.

Zwei Fragen sind besonders wichtig, nämlich erstens, welchen Einfluß die hier nicht berücksichtigte atomare - kristalline oder auch amorphe - Struktur der Schichten auf die Ergebnisse hat, und zweitens, unter welchen Voraussetzungen die gefundenen Ergebnisse auch auf nicht freitragende Schichten übertragbar sind. Wir gehen in diesem Paragraphen von der - experimentell schwer zu realisierenden - Voraussetzung aus, daß die Schichten homogen sind, also insbesondere keine Inselstruktur zeigen.

Sind die Atome in einer solchen Schicht regelmäßig im Kristallgitter angeordnet und wächst die Schicht Atomlage für Atomlage, so kommt unseren Ergebnissen nur für diskrete Schichtdicken eine Bedeutung zu. Vergleichbar sind immer nur Schichten mit gleicher Atomanordnung an den Oberflächen. Variiert die Anordnung der Oberflächenatome, so ist die damit verbundene Änderung der Dipolschicht an den Oberflächen zu berücksichtigen. Die Dicken zweier Schichten mit gleicher Oberflächenstruktur unterscheiden sich um einen Mindestbetrag ΔD von der Größenordnung der Gitterkonstante. Die Periodenlänge $\lambda_F/2$ der - z.B. für die Austrittsarbeit - berechneten Oszillationen ist etwa gleich groß. Sie variiert zwischen 1. 73 Å für $r_s = 2$ und 5.20 Å für $r_s = 6$. Daher können sich

die Oszillationen selbst experimentell nicht bemerkbar machen, sondern je nach dem Verhältnis von ΔD zu $\lambda_F/2$ nur mehr oder weniger regelmäßige Abweichungen.

Wie die durch die atomare Struktur bedingte Änderung des Eigenwertspektrums (3.16) und der Eigenfunktionen (3.13) die Ergebnisse beeinflusst, kann nur in jedem Einzelfall durch Rechnungen unter Berücksichtigung der atomaren Struktur ermittelt werden. Hier soll nur kurz eine mögliche Modifikation aufgrund von Oberflächenzuständen besprochen werden. Bei der Diskussion der Elektronendichte in § 7 war entscheidend das mit n anwachsende Vordringen der Eigenfunktionen über die Oberflächen hinaus. Das ist nicht immer der Fall, wenn Oberflächenzustände auftreten (vgl. [3], Fig. 7a). Es ist daher nicht auszuschließen, daß die Dipolschicht nach einem festen Wert D_n zunächst mit der Schichtdicke abnimmt und mit ihr unter Umständen auch die Austrittsarbeit, wobei in diesem Zusammenhang D_n die kleinste Schichtdicke ist, für die die Bedingung $E(n, k_y, k_z) = E_F$ erfüllbar ist.

Bei amorphen Schichten ist zu beachten, daß das Eigenwertspektrum (3.16) - wie allgemein bei amorphen Materialien - "verwaschen" ist. [39] Sind die Verwaschungen klein im Vergleich zu den Abständen der Eigenwerte, können unsere Ergebnisse möglicherweise für amorphe Schichten zutreffen. Es entfällt die Beschränkung auf diskrete Schichtdicken, so daß die Auswirkungen der berechneten Oszillationen vielleicht

direkt beobachtet werden können. Variiert die Packungsdichte mit der Schichtdicke, kann das durch ein von der Schichtdicke abhängiges r_s berücksichtigt werden.

In unserem einfachen Jellium-Modell blieb die Wechselwirkung des Schichtträgers mit der Metallschicht unberücksichtigt. Ist der Träger ein Metall, so werden die Eigenfunktionen $\psi_{n k_y k_z}$ im allgemeinen nicht mehr in der dünnen Schicht lokalisiert sein. Als Folge davon nimmt n nicht nur einige wenige Werte an, sondern geht wieder in eine quasikontinuierliche Variable über. Daher sind die in den vorigen Paragraphen diskutierten Ergebnisse auf Schichten auf metallischen Trägern nicht anwendbar. In einen Isolator jedoch können die Eigenfunktionen mit Eigenwerten in der Nähe der Fermienergie, also im Bereich der Bandlücke des Isolators, nicht eindringen. Daher nimmt n in diesem Bereich nur einige wenige Werte an, was erwarten läßt, daß unsere Ergebnisse auch für dünne Metallschichten auf (oder auch zwischen) Isolatoren gültig sind.

Die von uns berechneten Elektronendichten, Potentiale und Austrittsarbeiten eignen sich noch nicht unmittelbar zu Vergleichen mit Experimenten. Sie bilden aber eine Ausgangsbasis zur Berechnung experimentell überprüfbarer Eigenschaften dünner Metallschichten.

So könnten z.B. - analog zu entsprechenden Untersuchungen für Halbmetail- und Halbleiterschichten [1,2] - Berechnungen über thermodynamische und Transporteigenschaften dünner Metallschichten durchgeführt werden.

Die entsprechenden experimentellen Untersuchungen sind jedoch äußerst schwierig, da man dazu großflächige homogene Schichten benötigt (vgl. aber [40]).

Besser durchführbar scheinen Untersuchungen mit Mikroskopen zu sein, in denen der Kontrast durch eine lokale Änderung der Austrittsarbeit hervorgerufen wird (vgl. [41], Tab. 3). Insbesondere eignet sich das Elektronenmikroskop, da es sich durch ein sehr hohes Auflösungsvermögen auszeichnet. Befindet sich auf seiner feinen Emissionsspitze, die aus einem isolierenden Material sein sollte, eine dünne Metallschicht, so ist zu erwarten, daß die lokale Verteilung des Feldemissionsstroms, die die Helligkeitsverteilung des feldmikroskopischen Bildes bestimmt, durch die Schichtdickenverteilung auf der Spitze beeinflußt wird.

D. Stark⁺ mißt für Palladiumschichten den Feldemissionsstrom als Funktion der Schichtdicke. Es zeigten sich Oszillationen, und es gibt Anhaltspunkte dafür, daß diese mit den in unserer Arbeit gefundenen Oszillationen in Zusammenhang gebracht werden können.

Zur Berechnung des Feldemissionsstroms in Abhängigkeit von der Schichtdicke ist neben der in § 9 diskutierten Änderung der Austrittsarbeit auch die in § 6 besprochene Quantisierung der Elektronenenergien zu berücksichtigen.

⁺Mündliche Mitteilung

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 B. A. Tavger, V. T. Demikhovskii, Sov. Phys. Uspekki 11, 644 (1969)
- 2 D. C. Larson, Physics of Thin Films 6, 81 (1971)
- 3 F. K. Schulte, H. Bross, Z. Physik 224, 190 (1969)
- 4 F. K. Schulte, H. Bross, J. Phys. C: Solid State Phys. 5, L 17 (1972)
- 5 K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York (1969)
- 6 G. P. Alldredge, L. Kleinman, Phys. Rev. Lett. 28, 1264 (1972)
- 7 I. Tamm, Phys. Zs. d. Sowjetunion 1, 733 (1932)
- 8 J. Bardeen, Phys. Rev. 49, 653 (1936)
- 9 J. M. Blatt, C. J. Thompson, Phys. Rev. Lett. 10, 332 (1963)
- 10 B. G. Smith, Phys. Lett. 18, 210 (1965)
- 11 A. Paskin, A. B. Singh, Phys. Rev. A 140, 1965 (1965)
- 12 R. Stratton, Phys. Lett. 19, 556 (1965)
- 13 P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964)
- 14 W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965)
- 15 L. J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. 145, 561 (1966)
- 16 N. D. Lang, Solid State Commun. 7, 1047 (1969)
- 17 N. D. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B 1, 4555 (1970)
- 18 N. D. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B 3, 1215 (1971)
- 19 L. Hedin, B. I. Lundquist, J. Phys. C: Solid State Phys. 4, 2064 (1971)
- 20 A. L. Fetter, J. D. Walecka, Quantum Theory of Many Particles Systems, Mc Graw-Hill, New York (1971)
- 21 E. Wigner, J. Bardeen, Phys. Rev. 48, 84 (1935)
- 22 J. Bardeen, Phys. Rev. 49, 653 (1936)

- 23 F. Seitz, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York (1940)
- 24 P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien (1949)
- 25 J. R. Smith, Phys. Rev. 181, 522 (1969), Phys. Rev. Lett. 25, 1023 (1970)
- 26 J. A. Appelbaum, D. R. Hamann, Phys. Rev. B 6, 2166 (1972)
- 27 A. Sommerfeld, H. Bethe, Elektronentheorie der Metalle, in: Handbuch der Physik XXIV/2, H. Geiger, K. Scheel Hrsg., Springer, Berlin (1933)
- 28 F. Erwe, Differential- und Integralrechnung I, Bibliographisches Institut, Mannheim (1968)
- 29 D. Pines, Elementary Excitations in Solids, Benjamin, New York (1964)
- 30 J. A. Appelbaum, D. R. Hamann, Phys. Rev. B 6, 1122 (1972)
- 31 J. Bardeen, Phys. Rev. 58, 727 (1940)
- 32 B. Y. Tong, Phys. Rev. A 4, 1375 (1971)
- 33 B. Y. Tong, Phys. Rev. 144, 1 (1966)
- 34 G. Süßmann, Einführung in die Quantenmechanik I, Bibliographisches Institut, Mannheim (1963)
- 35 A. A. Cottey, J. Phys. C: Solid State Phys. 5, 2583, 2591 (1972)
- 36 A. P. Gelder, Physica 59, 510 (1972)
- 37 J. Friedel, Phil. Mag. 43, 153 (1952), Nuovo Cimento Suppl. 7, 287 (1958)
- 38 H. J. Juretschke, Phys. Rev. 92, 1140 (1953)
- 39 W. Brenig, Theorie elektronischer Eigenschaften amorpher Substanzen, in: Festkörperprobleme XI, O. Madelung Hrsg., Pergamon, Vieweg, Braunschweig (1971)
- 40 Y. F. Komnik, E. I. Bukshtab, JETP Lett. 8, 4 (1968)
- 41 H. Seiler, Abbildung von Oberflächen, Bibliographisches Institut, Mannheim (1968)

Herrn Prof. Dr. H. Bross danke ich für die Themenstellung und viele anregende Diskussionen.

Die numerischen Rechnungen wurden am Leibniz-Rechenzentrum in München ausgeführt. Den Mitarbeitern, die mir dabei behilflich waren, danke ich ebenfalls.

LEBENS LAUF

Franz K. Schulte	geboren am 24. April 1942 in Wiedenbrück (Westfalen). Eltern: Landwirt Hermann Schulte und Anna geb. Michels. Seit 1967 verheiratet mit Irene geb. Fuchs.
1948 - 1956	Volksschulbesuch in Wiedenbrück
1956 - 1959	Maurerlehre, 1959 mit Gesellen- prüfung abgeschlossen
1959 - 1960	Lehrgang und Praktika zur Erlan- gung der Fachschulreife
1961 - 1963	Besuch eines Instituts zur Er- langung der Hochschulreife in Münster (Westfalen)
10. 10. 1963	Abitur
1963 - 1969	Physikstudium an der Universität München. Diplomarbeit mit dem Thema "Zur Elektronenstruktur freitragender dünner Schichten" bei Prof. Dr. H. Bross.
17. 7. 1969	Diplomhauptprüfung
Seit August 1969	bei Prof. Dr. H. Bross tätig, seit Juni 1970 als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissen- schaftlichen Assistenten.

